

13.06.03

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2002年 8月 1日

REC'D	01 AUG 2003
WIPO	PCT

出願番号  
Application Number: 特願 2002-225189  
[ST. 10/C]: [JP 2002-225189]

出願人  
Applicant(s): 鐘淵化学工業株式会社  
日亜化学工業株式会社

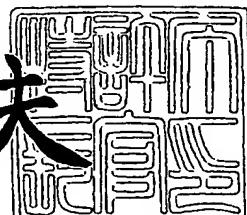
**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 7月18日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 OSK-474935

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 21/00

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西5丁目2-23浩然寮A101

【氏名】 津村 学

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西5丁目2-23浩然寮D202

【氏名】 井手 正仁

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西5丁目5-35-505

【氏名】 大内 克哉

【発明者】

【住所又は居所】 德島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業

株式会社内

【氏名】 蔵本 雅史

【発明者】

【住所又は居所】 德島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業

株式会社内

【氏名】 三木 倫英

【発明者】

【住所又は居所】 德島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業

株式会社内

【氏名】 新居 育也

【特許出願人】

【識別番号】 000000941

【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100086586

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 安富 康男

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100115141

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 野田 慎二

## 【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-125947

【出願日】 平成14年 4月26日

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033891

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003934

## 【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 硬化性組成物、硬化物、およびその硬化物により封止された発光ダイオード

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有する有機系骨格からなる化合物、(B) 1分子中に少なくとも2個のSiH基を含有するケイ素化合物、(C) ヒドロシリル化触媒、(D) シランカップリング剤及び/又はエポキシ基含有化合物、並びに、(E) ほう酸エステルを必須成分とする硬化性組成物。

【請求項2】 (D) 成分が、分子中にエポキシ基、メタクリル基、アクリル基、イソシアネート基、イソシアヌレート基、ビニル基及びカルバメート基からなる群より選ばれる少なくとも1個の官能基と加水分解性のケイ素基を有するシランカップリング剤である、請求項1記載の硬化性組成物。

【請求項3】 (D) 成分が、分子中にエポキシ基と加水分解性のケイ素基を有するシランカップリング剤である、請求項1記載の硬化性組成物。

【請求項4】 (E) 成分が、ほう酸トリノルマルオクタデシル、ほう酸トリノルマルオクチル、ほう酸トリノルマルブチル、ほう酸トリイソプロピル、ほう酸トリノルマルプロピル、ほう酸トリエチル及びほう酸トリメチルからなる群より選ばれる少なくとも1種類であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項5】 (A) 成分がトリアリルイソシアヌレートであり、(B) 成分が1, 3, 5, 7-テトラメチルテトラシクロシロキサンとトリアリルイソシアヌレートの反応物であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項6】 請求項1～5のいずれか1項に記載の硬化性組成物を硬化させるなる硬化物。

【請求項7】 請求項6に記載した硬化物により封止された発光ダイオード。

【請求項8】 発光素子と、該発光素子が配される外部電極が上面に形成された基板と、該基板上に接して設けられるモールド部材と、を備え、

前記基板と前記モールド部材との接触面を100%とした場合において、前記外部電極と前記モールド部材との接触面は50%～90%であると共に、前記モールド部材は、

- (A) SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有する有機系骨格からなる化合物、
- (B) 1分子中に少なくとも2個のSiH基を含有するケイ素化合物、
- (C) ヒドロシリル化触媒、
- (D) シランカップリング剤及び/又はエポキシ基含有化合物、並びに
- (E) ほう酸エステル

を必須成分とする硬化性組成物の硬化物であることを特徴とする発光ダイオード。

【請求項9】 前記基板は、半結晶性ポリマー樹脂を必須成分とする組成物にて形成されていることを特徴とする請求項8記載の発光ダイオード。

【請求項10】 発光素子と、該発光素子が配される底面と側壁とからなる開口部と、該開口部底面において外部電極の一端部が露出するよう成形樹脂にて一体成形されてなるパッケージと、前記開口部を封止するモールド部材と、を備え、

前記開口部底面の面積を100%とした場合において、前記開口部底面にて露出される外部電極の占有面積は50%～90%であると共に、

前記モールド部材は、

- (A) SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有する有機系骨格からなる化合物、
- (B) 1分子中に少なくとも2個のSiH基を含有するケイ素化合物、
- (C) ヒドロシリル化触媒、
- (D) シランカップリング剤及び/又はエポキシ基含有化合物、並びに
- (E) ほう酸エステル

を必須成分とする硬化性組成物の硬化物であることを特徴とする発光ダイオード。

【請求項11】 発光素子と、該発光素子が配される底面と側壁とからなる開口

部と、該開口部底面において正の外部電極と負の外部電極との各端部が所定の間隔を隔てて露出するように成形樹脂にて一体成形されてなるパッケージと、前記開口部を封止するモールド部材と、を備え、

前記開口部底面において露出される各外部電極は、パッケージの成形樹脂が露出されてなる少なくとも一対の樹脂露出部を有し、

前記開口部底面の面積を100%とした場合において、前記開口部底面にて露出される外部電極の占有面積は50%～90%であると共に、

前記モールド部材は、

- (A) SiH基と反応性を有する炭素一炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有する有機系骨格からなる化合物、
- (B) 1分子中に少なくとも2個のSiH基を含有するケイ素化合物、
- (C) ヒドロシリル化触媒、
- (D) シランカップリング剤及び／又はエポキシ基含有化合物、並びに
- (E) ほう酸エステル

を必須成分とする硬化性組成物の硬化物であることを特徴とする発光ダイオード。

【請求項12】 前記パッケージの成形樹脂は、半結晶性ポリマー樹脂を必須成分とする組成物にて形成されていることを特徴とする請求項10または11記載の発光ダイオード。

【請求項13】 前記(D)成分が、分子中にエポキシ基、メタクリル基、アクリル基、イソシアネート基、イソシアヌレート基、ビニル基及びカルバメート基からなる群より選ばれる少なくとも1個の官能基と加水分解性のケイ素基を有するシランカップリング剤である、請求項8～12のいずれか1項に記載の発光ダイオード。

【請求項14】 前記(E)成分が、ほう酸トリノルマルオクタデシル、ほう酸トリノルマルオクチル、ほう酸トリノルマルブチル、ほう酸トリイソプロピル、ほう酸トリノルマルプロピル、ほう酸トリエチル及びほう酸トリメチルからなる群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項8～13のいずれか1項に記載の発光ダイオード。

【請求項15】 前記(A)成分が、トリアリルイソシアヌレートであり、前記(B)成分が1, 3, 5, 7-テトラメチルテトラシクロシロキサンとトリアリルイソシアヌレートの反応物であることを特徴とする請求項8～14のいずれか1項に記載の発光ダイオード。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は硬化性組成物に関するものであり、更に詳しくは高韌性であり高温条件での着色性が低い硬化性組成物、それを硬化させてなる硬化物、及びそれを用いた発光ダイオードに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、付加反応硬化型（ヒドロシリル化）シリコーンにおいて、エポキシ基及びアルコキシ基がケイ素原子に結合した有機ケイ素化合物と有機アルミニウム化合物を含有した硬化性組成物が良好な密着性を有することが知られている（特開平8-183934）。しかしながら、接着性は良好なもの、強度・伸びが小さいこと、またさらに高温条件での着色性が問題であった。すなわち良好な接着性を有しきつ得られる強度・伸びが改良された硬化性組成物および／または良好な接着性を有しきつ高温条件下で着色しにくい硬化性組成物を得ることが困難であった。

【0003】

一方、縮合反応硬化型シリコーンにおいて建造物目地部のシーリング材として使用する場合に、ホウ酸エステルを添加することにより目地深さが浅い場合でも被着体との良好な接着性を発現できることが開示されている（特開昭59-155483）。しかし本系は室温硬化であり、加熱硬化での効果発現や、反応形式が異なる付加反応型の系に適応した場合の効果発現に関しては何ら開示されていなかった。

【0004】

発光ダイオード（LED）封止用材料をはじめとする光学用材料としては、近年

使用環境の変化に伴い、光学的透明性が高いばかりではなく高韌性かつ高温下での着色性の低い材料が望まれている。また信頼性保持のために、たとえば表面実装タイプのLEDではプラスチック、セラミックス、アルミニウム、銀等のパッケージ構成材料との接着性が良好であることも望まれている。

### 【0005】

#### 【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、高韌性でありかつ高温条件での着色性が低い硬化物を与える硬化性組成物および／または接着性が良好でありかつ高温条件での着色性が低い硬化物を与える硬化性組成物、それを硬化させてなる硬化物、およびそれを用いた発光ダイオードを提供することである。

### 【0006】

#### 【課題を解決するための手段】

かかる課題を解決するために本発明者らは鋭意研究の結果、(A) SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有する有機系骨格からなる化合物、(B) 1分子中に少なくとも2個のSiH基を含有するケイ素化合物、(C) ヒドロシリル化触媒、(D) シランカップリング剤および／またはエポキシ基含有化合物、並びに、(E) ほう酸エステルを必須成分とする硬化性組成物とすることによって上記課題を解決できることを見出し、本発明に至った。

### 【0007】

すなわち、本発明は、(A) SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有する有機系骨格からなる化合物、(B) 1分子中に少なくとも2個のSiH基を含有するケイ素化合物、(C) ヒドロシリル化触媒、(D) シランカップリング剤および／またはエポキシ基含有化合物、並びに、(E) ほう酸エステルを必須成分とする硬化性組成物（請求項1）であって、(D) 成分が、分子中にエポキシ基、メタクリル基、アクリル基、イソシアネート基、イソシアヌレート基、ビニル基及びカルバメート基からなる群より選ばれる少なくとも1個の官能基と加水分解性のケイ素基を有するシランカップリング剤である、請求項1記載の硬化性組成物（請求項2）であって、

(D) 成分が、分子中にエポキシ基と加水分解性のケイ素基を有するシランカップリング剤である、請求項1記載の硬化性組成物（請求項3）であって、

(E) 成分が、ほう酸トリノルマルオクタデシル、ほう酸トリノルマルオクチル、ほう酸トリノルマルブチル、ほう酸トリイソプロピル、ほう酸トリノルマルブロピル、ほう酸トリエチル及びほう酸トリメチルからなる群より選ばれる少なくとも1種類であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか一項に記載の硬化性組成物（請求項4）であって、

(A) 成分がトリアリルイソシアヌレートであり、(B) 成分が1, 3, 5, 7-テトラメチルテトラシクロシロキサンとトリアリルイソシアヌレートの反応物であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか一項に記載の硬化性組成物（請求項5）であって、

請求項1～5のいずれか1項に記載の硬化性組成物を硬化させてなる硬化物（請求項6）であって、

請求項6に記載した硬化物により封止された発光ダイオード（請求項7）である。

#### 【0008】

また、本発明は、発光素子と、該発光素子が配される外部電極が上面に形成された基板と、該基板上に接して設けられるモールド部材と、を備え、

前記基板と前記モールド部材との接触面を100%とした場合において、前記外部電極と前記モールド部材との接触面は50%～90%であると共に、

前記モールド部材は、

(A) SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有する有機系骨格からなる化合物、

(B) 1分子中に少なくとも2個のSiH基を含有するケイ素化合物、

(C) ヒドロシリル化触媒、

(D) シランカップリング剤及び/又はエポキシ基含有化合物、並びに

(E) ほう酸エステル

を必須成分とする硬化性組成物の硬化物であることを特徴とする発光ダイオード（請求項8）であって、

前記基板は、半結晶性ポリマー樹脂を必須成分とする組成物にて形成されていることを特徴とする請求項 8 記載の発光ダイオード（請求項 9）であって、発光素子と、該発光素子が配される底面と側壁とからなる開口部と、該開口部底面において外部電極の一端部が露出するよう成形樹脂にて一体成形されてなるパッケージと、前記開口部を封止するモールド部材と、を備え、前記開口部底面の面積を 100%とした場合において、前記開口部底面にて露出される外部電極の占有面積は 50%～90%であると共に、

前記モールド部材は、

- (A) SiH 基と反応性を有する炭素一炭素二重結合を 1 分子中に少なくとも 2 個含有する有機系骨格からなる化合物、
- (B) 1 分子中に少なくとも 2 個の SiH 基を含有するケイ素化合物、
- (C) ヒドロシリル化触媒、
- (D) シランカップリング剤及び／又はエポキシ基含有化合物、並びに
- (E) ほう酸エステル

を必須成分とする硬化性組成物の硬化物であることを特徴とする発光ダイオード（請求項 10）であって、

発光素子と、該発光素子が配される底面と側壁とからなる開口部と、該開口部底面において正の外部電極と負の外部電極との各端部が所定の間隔を隔てて露出するよう成形樹脂にて一体成形されてなるパッケージと、前記開口部を封止するモールド部材と、を備え、

前記開口部底面において露出される各外部電極は、パッケージの成形樹脂が露出されてなる少なくとも一対の樹脂露出部を有し、

前記開口部底面の面積を 100%とした場合において、前記開口部底面にて露出される外部電極の占有面積は 50%～90%であると共に、

前記モールド部材は、

- (A) SiH 基と反応性を有する炭素一炭素二重結合を 1 分子中に少なくとも 2 個含有する有機系骨格からなる化合物、
- (B) 1 分子中に少なくとも 2 個の SiH 基を含有するケイ素化合物、
- (C) ヒドロシリル化触媒、

(D) シランカップリング剤及び／又はエポキシ基含有化合物、並びに

(E) ほう酸エステル

を必須成分とする硬化性組成物の硬化物であることを特徴とする発光ダイオード

(請求項11) であって、

前記パッケージの成形樹脂は、半結晶性ポリマー樹脂を必須成分とする組成物にて形成されていることを特徴とする請求項10または11記載の発光ダイオード

(請求項12) であって、

前記(D) 成分が、分子中にエポキシ基、メタクリル基、アクリル基、イソシアネート基、イソシアヌレート基、ビニル基及びカルバメート基からなる群より選ばれる少なくとも1個の官能基と加水分解性のケイ素基を有するシランカップリング剤である、請求項8～12のいずれか1項に記載の発光ダイオード(請求項13) であって、

前記(E) 成分が、ほう酸トリノルマルオクタデシル、ほう酸トリノルマルオクチル、ほう酸トリノルマルブチル、ほう酸トリイソプロピル、ほう酸トリノルマルプロピル、ほう酸トリエチル及びほう酸トリメチルからなる群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項8～13のいずれか1項に記載の発光ダイオード(請求項14) であって、

前記(A) 成分が、トリアリルイソシアヌレートであり、前記(B) 成分が1, 3, 5, 7-テトラメチルテトラシクロシロキサンとトリアリルイソシアヌレートの反応物であることを特徴とする請求項8～14のいずれか1項に記載の発光ダイオード(請求項15) である。

### 【0009】

#### 【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

まず、本発明における(A) 成分について説明する。

(A) 成分はSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有する有機化合物であれば特に限定されない。有機化合物としてはポリシロキサン-有機プロックコポリマーやポリシロキサン-有機グラフトコポリマーのようなシロキサン単位(Si-O-Si)を含むものではなく、構成元素

としてC、H、N、O、S、ハロゲンのみを含むものであることが好ましい。シロキサン単位を含むものの場合は、ガス透過性やはじきの問題がある。

【0010】

SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合の結合位置は特に限定されず、分子内のどこに存在してもよい。

(A) 成分の有機化合物は、有機重合体系の化合物と有機单量体系化合物に分類できる。

【0011】

有機重合体系化合物としては例えば、ポリエーテル系、ポリエステル系、ポリアリレート系、ポリカーボネート系、飽和炭化水素系、不飽和炭化水素系、ポリアクリル酸エステル系、ポリアミド系、フェノール-ホルムアルデヒド系（フェノール樹脂系）、ポリイミド系の化合物を用いることができる。

【0012】

また有機单量体系化合物としては例えば、フェノール系、ビスフェノール系、ベンゼン、ナフタレン等の芳香族炭化水素系；直鎖系、脂環系等の脂肪族炭化水素系；複素環系の化合物およびこれらの混合物等が挙げられる。

【0013】

(A) 成分のSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合としては特に限定されないが、下記一般式(I)

【0014】

【化1】

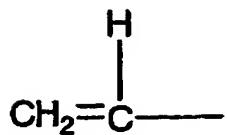


【0015】

(式中R<sup>1</sup>は水素原子あるいはメチル基を表す。)で示される基が反応性の点から好適である。また、原料の入手の容易さからは、

【0016】

## 【化2】



## 【0017】

示される基が特に好ましい。

(A) 成分の  $\text{S} \text{ i } \text{H}$  基と反応性を有する炭素-炭素二重結合としては、下記一般式 (II) で表される部分構造を環内に有する脂環式の基が、硬化物の耐熱性が高いという点から好適である。

## 【0018】

## 【化3】

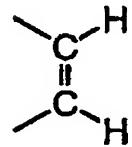


## 【0019】

(式中  $\text{R}^2$  は水素原子あるいはメチル基を表す。) また、原料の入手の容易さから、下記式で表される部分構造を環内に有する脂環式の基が好適である。

## 【0020】

## 【化4】



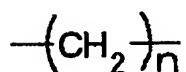
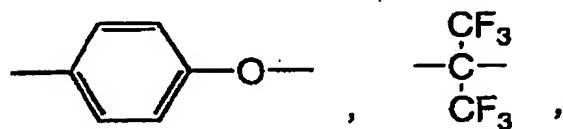
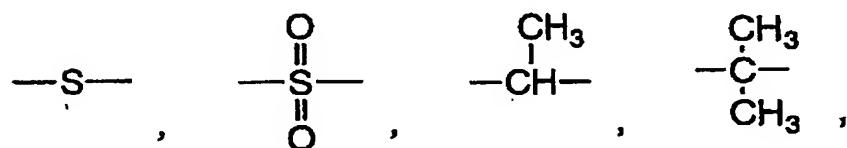
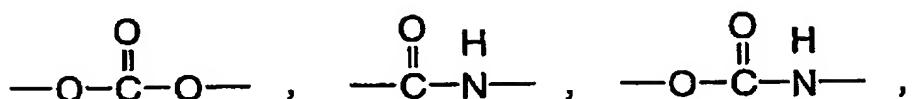
## 【0021】

$\text{S} \text{ i } \text{H}$  基と反応性を有する炭素-炭素二重結合は (A) 成分の骨格部分に直接結合していてもよく、2価以上の置換基を介して共有結合していても良い。2価以上の置換基としては炭素数 0 ~ 10 の置換基であれば特に限定されないが、構成元素として C、H、N、O、S、およびハロゲンのみを含むものが好ましい。こ

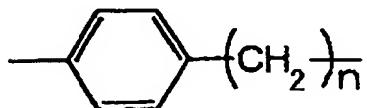
これらの置換基の例としては、

【0022】

【化5】



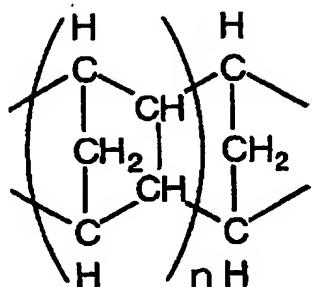
(nは1～10の数を表す。) ,



(nは0～4の数を表す。) ,

【0023】

## 【化6】



(nは0~4の数を表す。)

## 【0024】

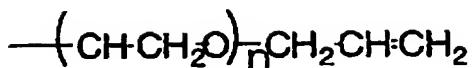
が挙げられる。また、これらの2価以上の置換基の2つ以上が共有結合によりつながって1つの2価以上の置換基を構成していてもよい。

## 【0025】

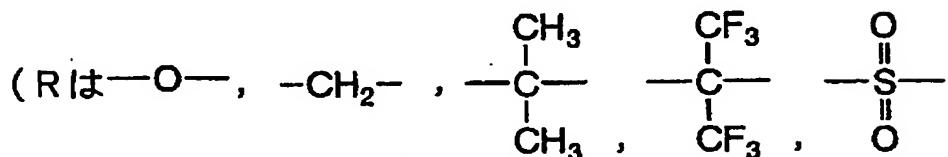
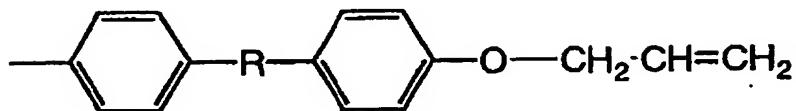
以上のような骨格部分に共有結合する基の例としては、ビニル基、アリル基、メタリル基、アクリル基、メタクリル基、2-ヒドロキシ-3-(アリルオキシ)プロピル基、2-アリルフェニル基、3-アリルフェニル基、4-アリルフェニル基、2-(アリルオキシ)フェニル基、3-(アリルオキシ)フェニル基、4-(アリルオキシ)フェニル基、2-(アリルオキシ)エチル基、2,2-ビス(アリルオキシメチル)ブチル基、3-アリルオキシ-2,2-ビス(アリルオキシメチル)プロピル基、

## 【0026】

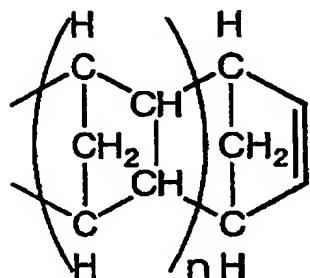
【化7】



(nは5≥n≥2を満足する数を表す。),



から選ばれる2価の基を表す。),



(nは0～4の数を表す。)

【0027】

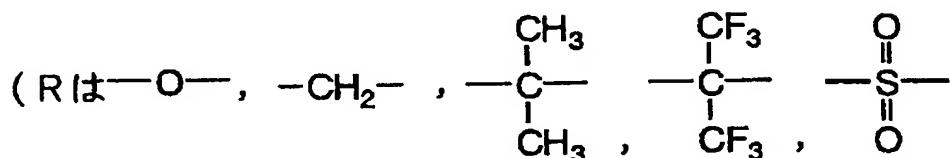
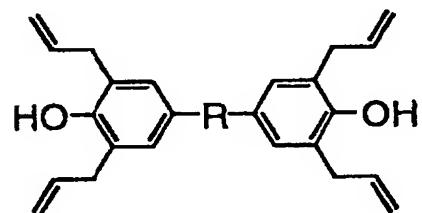
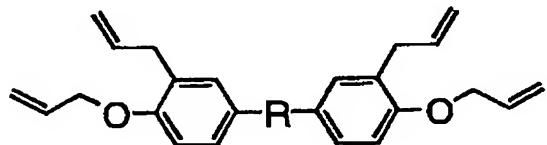
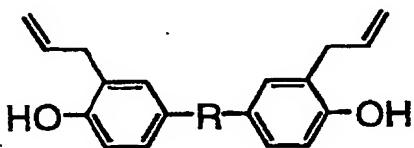
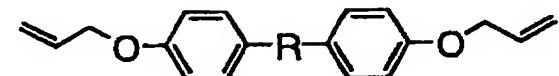
が挙げられる。

(A) 成分の具体的な例としては、ジアリルフタレート、トリアリルトリメリテート、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、1, 1, 2, 2-テトラアリロキシエタン、ジアリリデンペンタエリスリット、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、1, 2, 4-トリビニルシクロヘキサン、ジビニルベンゼン類(純度50～100%のもの、好ましくは純度80～100%のもの)、ジビニルビフェニル、1, 3-ジイソプロペニルベンゼン、1, 4-ジイソプロペニルベンゼン、およびそれらのオリゴマー、1, 2-ポリブ

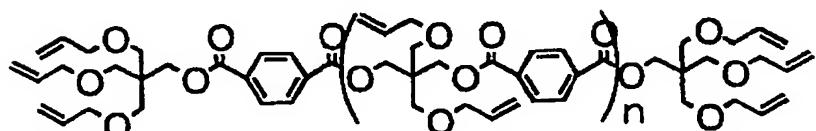
タジエン（1, 2 比率 10 ~ 100 % のもの、好ましくは 1, 2 比率 50 ~ 100 % のもの）、ノボラックフェノールのアリルエーテル、アリル化ポリフェニレンオキサイド、

【0028】

【化8】



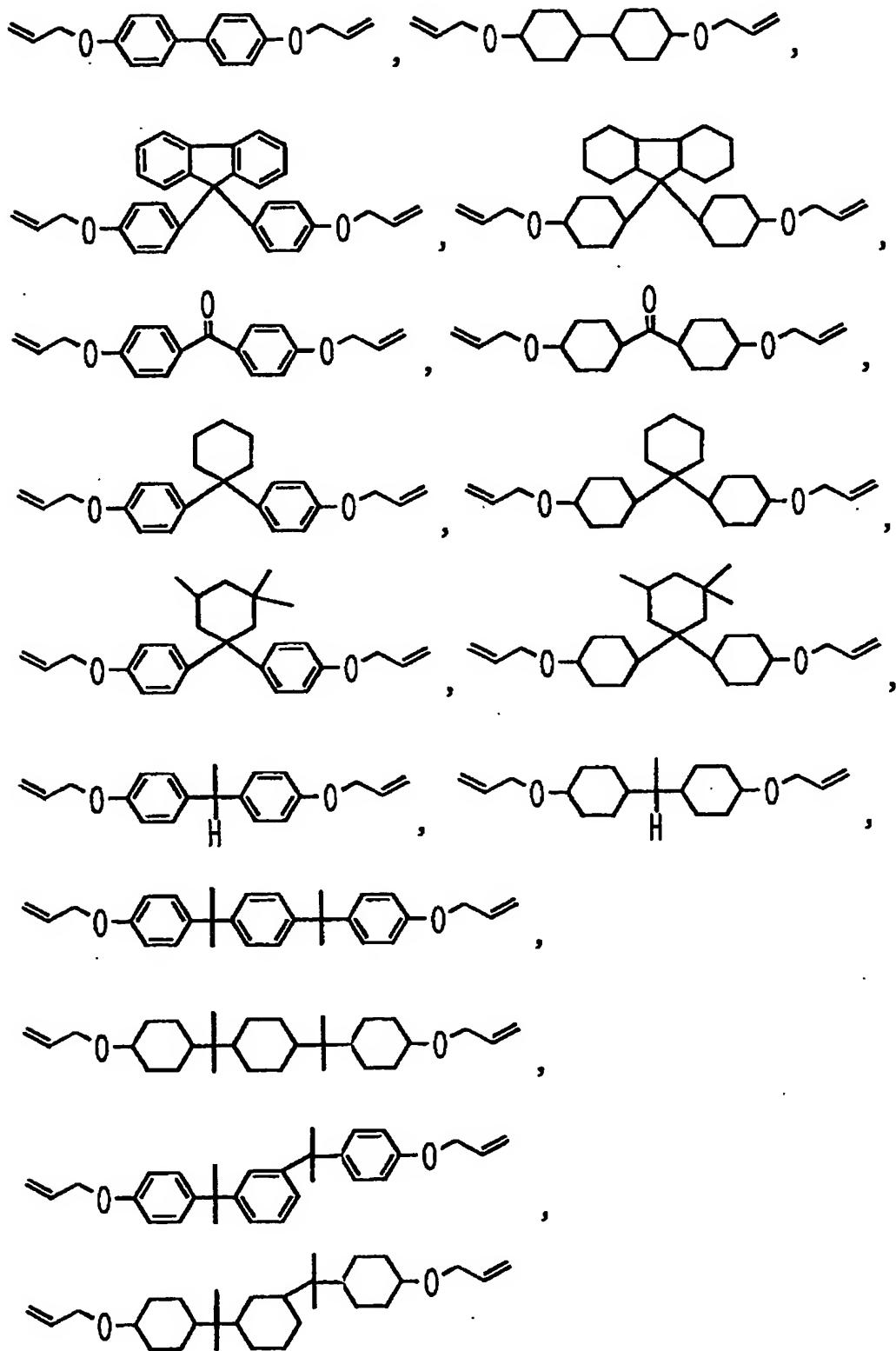
から選ばれる 2 個の基を表す。)



(n  $\geq 1$ )

【0029】

【化9】



【0030】

の他、従来公知のエポキシ樹脂のグリシジル基の一部あるいは全部をアリル基に置き換えたもの等が挙げられる。

#### 【0031】

(A) 成分としては、上記のように骨格部分と炭素-炭素二重結合とに分けて表現しがたい、低分子量化合物も用いることができる。これらの低分子量化合物の具体例としては、ブタジエン、イソプレン、オクタジエン、デカジエン等の脂肪族鎖状ポリエン化合物系、シクロペニタジエン、シクロヘキサジエン、シクロオクタジエン、ジシクロペニタジエン、トリシクロペニタジエン、ノルボルナジエン等の脂肪族環状ポリエン化合物系、ビニルシクロペンテン、ビニルシクロヘキセン等の置換脂肪族環状オレフィン化合物系等が挙げられる。

#### 【0032】

(A) 成分としては、耐熱性をより向上し得るという観点からは、SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を (A) 成分 1 gあたり 0.001 mol 以上含有するものが好ましく、1 gあたり 0.005 mol 以上含有するものがより好ましく、0.008 mol 以上含有するものがさらに好ましい。

#### 【0033】

(A) 成分の SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合の数は、平均して 1 分子当たり少なくとも 2 個あればよいが、力学強度をより向上したい場合には 2 を越えることが好ましく、3 個以上であることがより好ましい。(A) 成分の SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合の数が 1 分子内当たり 1 個以下の場合は、(B) 成分と反応してもグラフト構造となるのみで架橋構造とならない。

#### 【0034】

(A) 成分としては反応性が良好であるという観点からは、1 分子中にビニル基を 1 個以上含有していることが好ましく、1 分子中にビニル基を 2 個以上含有していることがより好ましい。また貯蔵安定性が良好となりやすいという観点からは、1 分子中にビニル基を 6 個以下含有していることが好ましく、1 分子中にビニル基を 4 個以下含有していることがより好ましい。

#### 【0035】

(A) 成分としては、力学的耐熱性が高いという観点および原料液の糸引き性が

少なく成形性、取扱い性が良好であるという観点からは、分子量が900未満のものが好ましく、700未満のものがより好ましく、500未満のものがさらに好ましい。

#### 【0036】

(A) 成分としては、他の成分との均一な混合、および良好な作業性を得るためにには、粘度としては23℃において1000ポイズ未満のものが好ましく、300ポイズ未満のものがより好ましく、30ポイズ未満のものがさらに好ましい。粘度はE型粘度計によって測定することができる。

#### 【0037】

(A) 成分としては、着色特に黄変の抑制の観点からはフェノール性水酸基および／あるいはフェノール性水酸基の誘導体を有する化合物の含有量が少ないものが好ましく、フェノール性水酸基および／あるいはフェノール性水酸基の誘導体を有する化合物を含まないものが好ましい。本発明におけるフェノール性水酸基とはベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環等に例示される芳香族炭化水素核に直接結合した水酸基を示し、フェノール性水酸基の誘導体とは上述のフェノール性水酸基の水素原子をメチル基、エチル基等のアルキル基、ビニル基、アリル基等のアルケニル基、アセトキシ基等のアシル基等により置換された基を示す。

#### 【0038】

また、複屈折率が低い、光弾性係数が低い等のように光学特性が良好であるとともに耐候性が良好であるという観点からは、芳香環の(A)成分中の成分重量比が50重量%以下であるものが好ましく、40重量%以下のものがより好ましく、30重量%以下のものがさらに好ましい。最も好ましいのは芳香族炭化水素環を含まないものである。

#### 【0039】

得られる硬化物の着色が少なく、光学的透明性が高く、耐光性が高いという観点からは、(A)成分としてはビニルシクロヘキセン、ジシクロペントジエン、トリアリルイソシアヌレート、2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンのジアリルエーテル、1,2,4-トリビニルシクロヘキサンが好ましく

、トリアリルイソシアヌレート、2, 2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンのジアリルエーテル、1, 2, 4-トリビニルシクロヘキサンが特に好ましい。

#### 【0040】

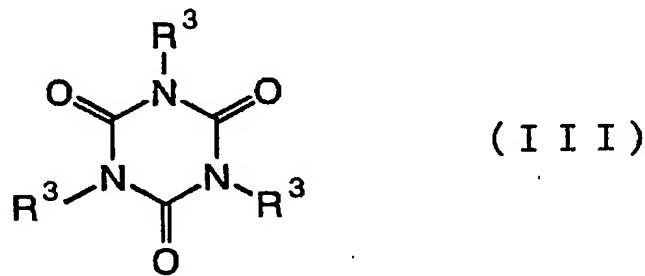
(A) 成分としてはその他の反応性基を有していてもよい。この場合の反応性基としては、エポキシ基、アミノ基、ラジカル重合性不飽和基、カルボキシル基、イソシアネート基、ヒドロキシル基、アルコキシシリル基等が挙げられる。これらの官能基を有している場合には得られる硬化性組成物の接着性が高くなりやすく、得られる硬化物の強度が高くなりやすい。接着性がより高くなりうるという点からは、これらの官能基のうちエポキシ基が好ましい。また、得られる硬化物の耐熱性が高くなりやすいという点においては、反応性基を平均して1分子中に1個以上有していることが好ましい。

#### 【0041】

特に (A) 成分としては耐熱性および透明性が高いという観点から下記一般式(I I I)で表されるイソシアヌレート及びその誘導体が特に好ましい。

#### 【0042】

#### 【化10】



#### 【0043】

(式中 R<sup>3</sup> は炭素数 1 ~ 50 の一価の有機基を表し、それぞれの R<sup>3</sup> は異なっていても同一であってもよい。) で表される化合物が好ましい。

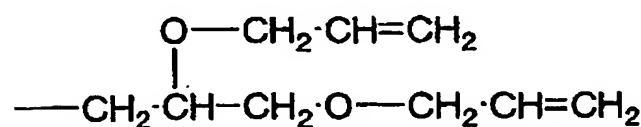
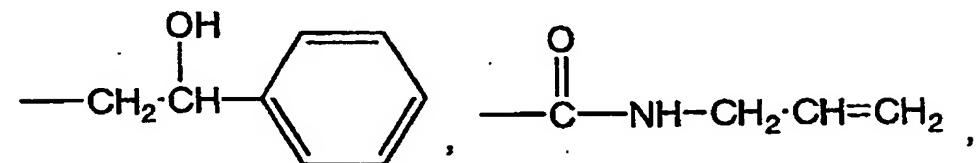
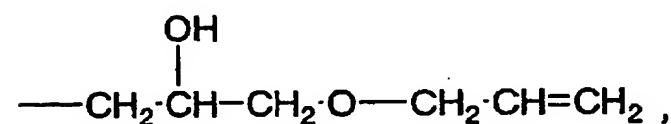
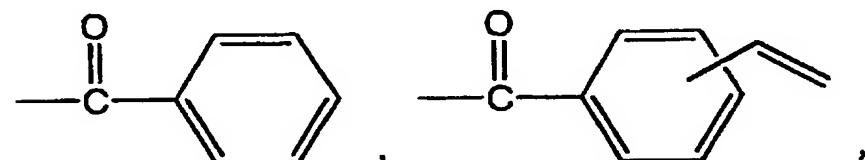
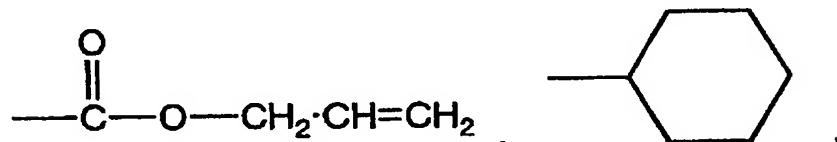
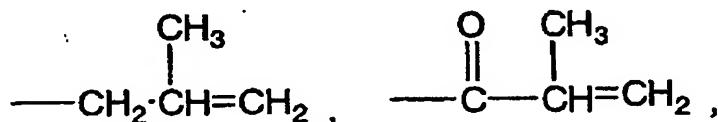
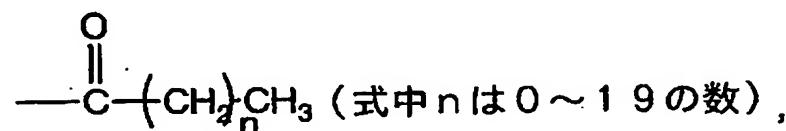
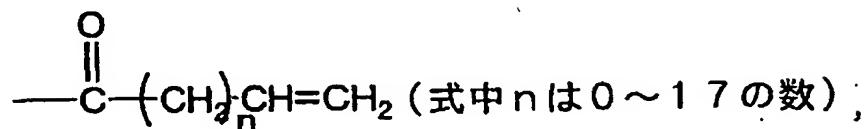
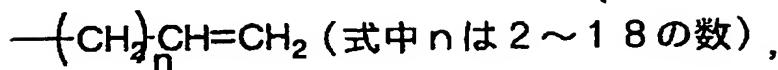
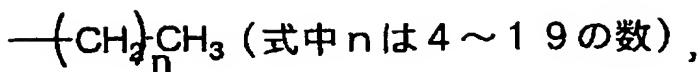
#### 【0044】

上記一般式 (I I I) の R<sup>3</sup> としては、得られる硬化物の耐熱性がより高くなりうるという観点からは、炭素数 1 ~ 20 の一価の有機基であることが好ましく、炭素数 1 ~ 10 の一価の有機基であることがより好ましく、炭素数 1 ~ 4 の一価

の有機基であることがさらに好ましい。これらの好ましいR<sup>3</sup>の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、フェニル基、ベンジル基、フェネチル基、ビニル基、アリル基、グリシジル基、

【0045】

【化11】



【0046】

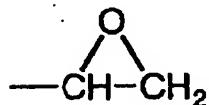
等が挙げられる。

上記一般式 (III) の  $R^3$  としては、得られる硬化物の各種材料との接着性が

良好になりうるという観点からは、3つのR<sup>3</sup>のうち少なくとも1つがエポキシ基を一つ以上含む炭素数1～50の一価の有機基であることが好ましく、

【0047】

【化12】

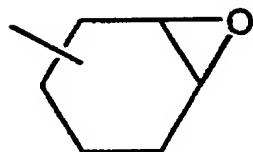
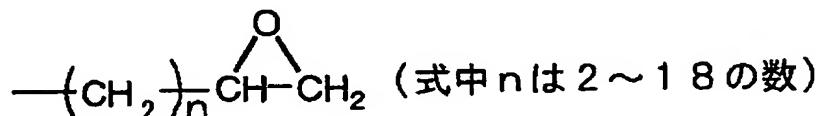


【0048】

で表されるエポキシ基を1個以上含む炭素数1～50の一価の有機基であることがより好ましい。これらの好ましいR<sup>3</sup>の例としては、グリシジル基、

【0049】

【化13】



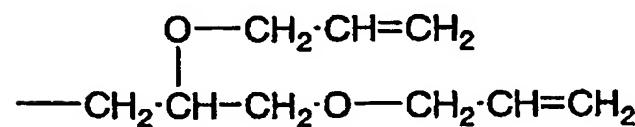
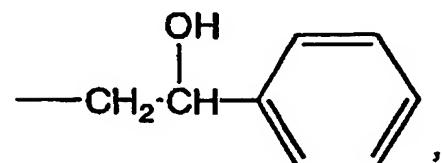
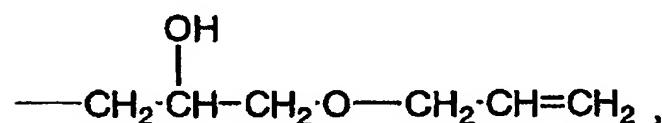
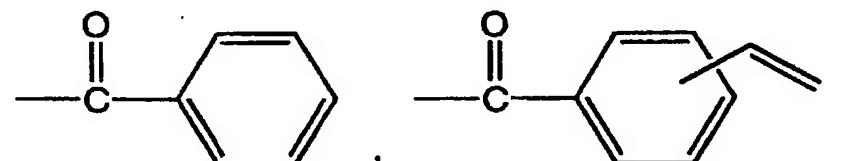
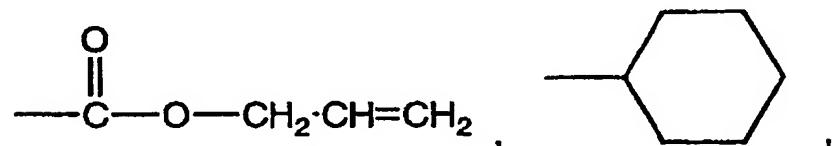
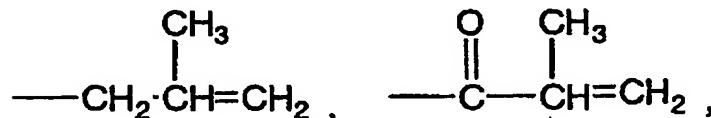
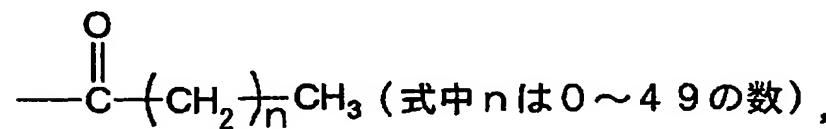
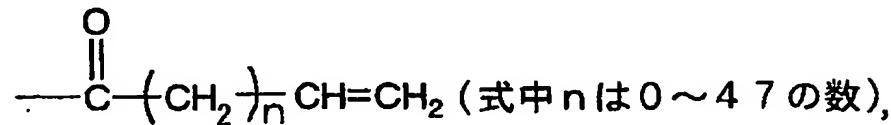
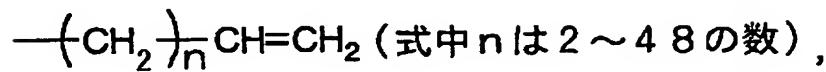
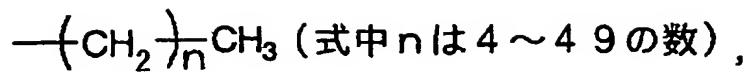
【0050】

等が挙げられる。

上記一般式(I I I)のR<sup>3</sup>としては、得られる硬化物の化学的な熱安定性が良好になりうるという観点からは、2個以下の酸素原子を含みかつ構成元素としてC、H、Oのみを含む炭素数1～50の一価の有機基であることが好ましく、炭素数1～50の一価の炭化水素基であることがより好ましい。これらの好ましいR<sup>3</sup>の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、フェニル基、ベンジル基、フェネチル基、ビニル基、アリル基、グリシジル基、

【0051】

【化14】



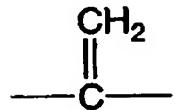
【0052】

等が挙げられる。

上記一般式（III）のR<sup>3</sup>としては、反応性が良好になるという観点からは、3つのR<sup>3</sup>のうち少なくとも1つが

【0053】

【化15】



【0054】

で表される基を1個以上含む炭素数1～50の一価の有機基であることが好ましく、下記一般式（IV）

【0055】

【化16】

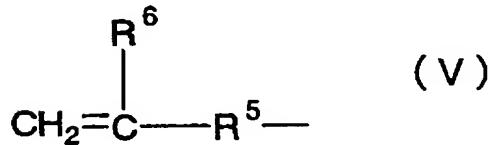


【0056】

（式中R<sup>4</sup>は水素原子あるいはメチル基を表す。）で表される基を1個以上含む炭素数1～50の一価の有機基であることがより好ましく、3つのR<sup>3</sup>のうち少なくとも2つが下記一般式（V）

【0057】

【化17】



【0058】

（式中R<sup>5</sup>は直接結合あるいは炭素数1～48の二価の有機基を表し、R<sup>6</sup>は水素原子あるいはメチル基を表す。）で表される有機化合物（複数のR<sup>5</sup>およびR

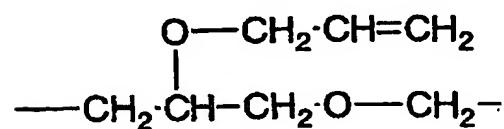
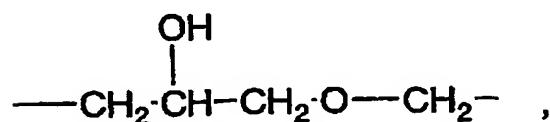
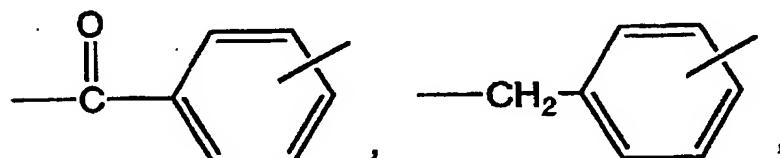
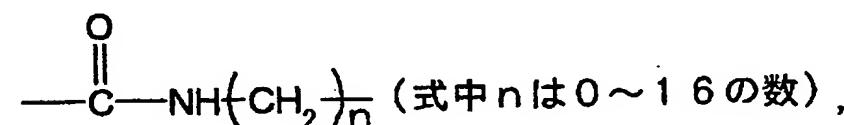
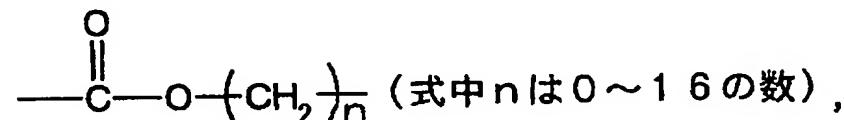
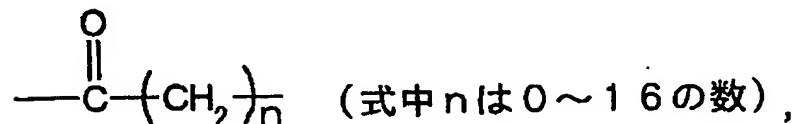
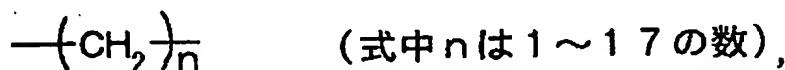
6はそれぞれ異なっていても同一であってもよい。) があることがさらに好ましい。

## 【0059】

上記一般式 (V) のR<sub>5</sub>は、直接結合あるいは炭素数1～48の二価の有機基であるが、得られる硬化物の耐熱性がより高くなりうるという観点からは、直接結合あるいは炭素数1～20の二価の有機基であることが好ましく、直接結合あるいは炭素数1～10の二価の有機基であることがより好ましく、直接結合あるいは炭素数1～4の二価の有機基であることがさらに好ましい。これらの好ましいR<sub>5</sub>の例としては、

## 【0060】

## 【化18】



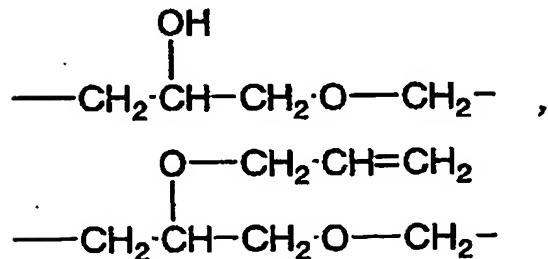
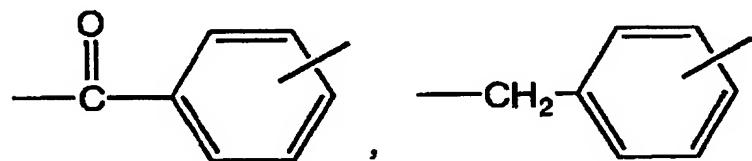
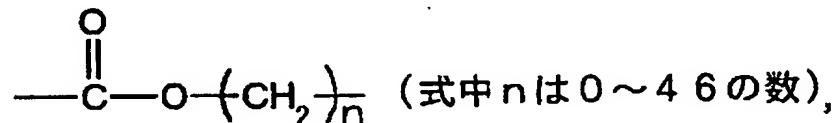
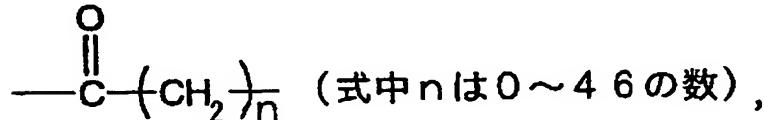
## 【0061】

等が挙げられる。

上記一般式 (V) の R<sup>5</sup> としては、得られる硬化物の化学的な熱安定性が良好になりうるという観点からは、直接結合あるいは 2 つ以下の酸素原子を含みかつ構成元素として C、H、O のみを含む炭素数 1 ~ 48 の二価の有機基であることが好ましく、直接結合あるいは炭素数 1 ~ 48 の二価の炭化水素基であることがより好ましい。これらの好ましい R<sup>5</sup> の例としては、

## 【0062】

## 【化19】



## 【0063】

が挙げられる。

上記一般式 (V) の R<sup>6</sup> は、水素原子あるいはメチル基であるが、反応性が良好であるという観点からは、水素原子が好ましい。

## 【0064】

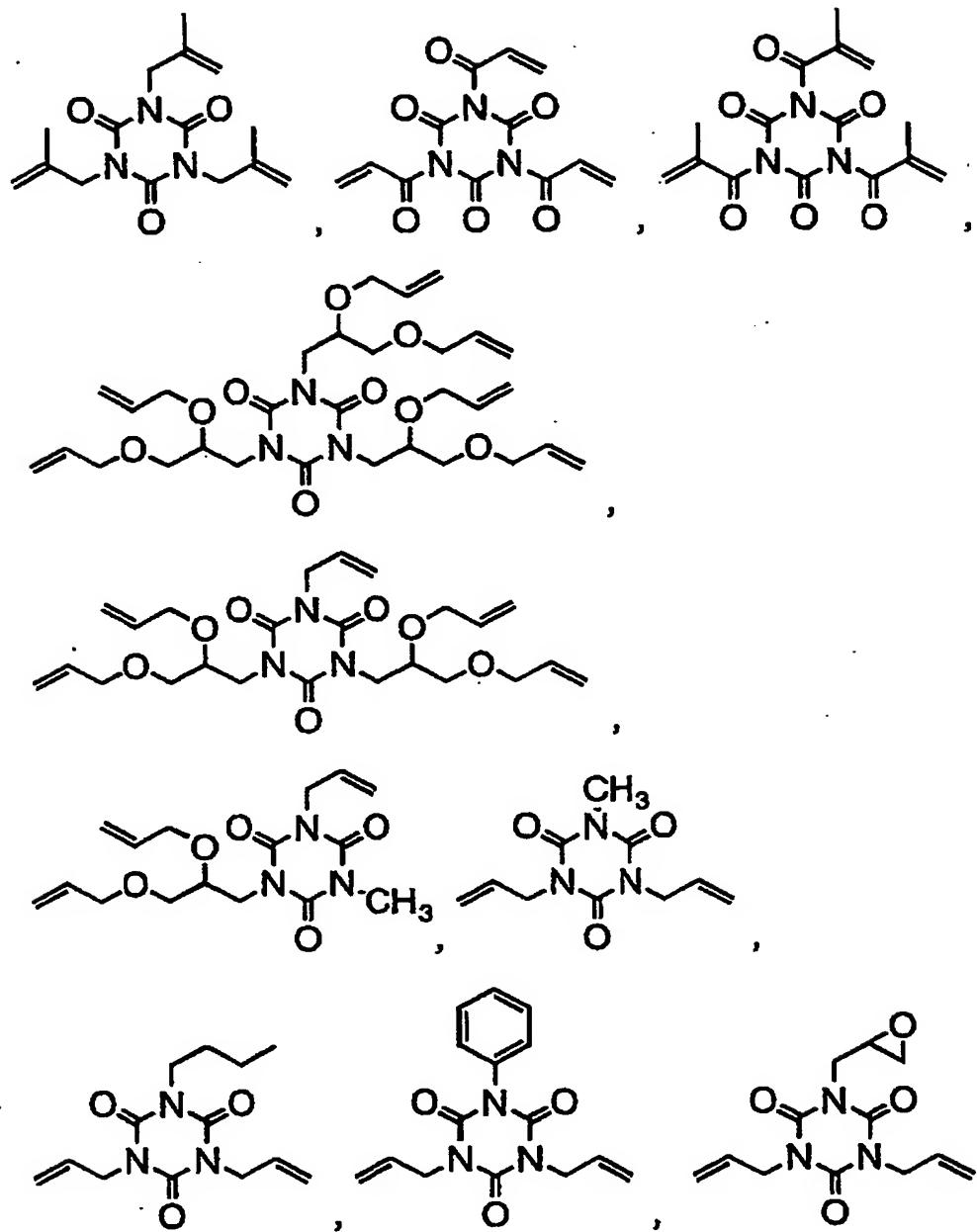
ただし、上記のような一般式（III）で表される有機化合物の好ましい例においても、SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有することは必要である。耐熱性をより向上し得るという観点からは、SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に3個以上含有する有機化合物であることがより好ましい。

【0065】

以上のような一般式（III）で表される有機化合物の好ましい具体例としては、トリアリルイソシアヌレート、

【0066】

【化20】



【0067】

等が挙げられる。

(A) 成分は、単独又は2種以上のものを混合して用いることが可能である。

【0068】

次に、(B) 成分であるS i H基を有する化合物について説明する。

本発明の(B) 成分は、1分子中に少なくとも2個のS i H基を含有する化合物である。

## 【0069】

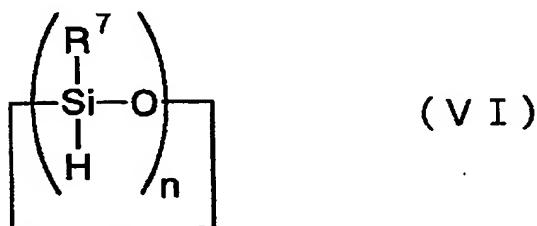
(B) 成分については1分子中に少なくとも2個のSiH基を含有する化合物であれば特に制限がなく、例えば国際公開WO96/15194に記載される化合物で、1分子中に少なくとも2個のSiH基を有するもの等が使用できる。

## 【0070】

これらのうち、入手性の面からは、1分子中に少なくとも2個のSiH基を有する鎖状及び／又は環状オルガノポリシロキサンが好ましく、(A)成分との相溶性が良いという観点からは、さらに、下記一般式(VI)

## 【0071】

## 【化21】



## 【0072】

(式中、R<sup>7</sup>は炭素数1～6の有機基を表し、nは3～10の数を表す。)で表される、1分子中に少なくとも2個のSiH基を有する環状オルガノポリシロキサンが好ましい。

## 【0073】

一般式(VI)で表される化合物中の置換基R<sup>7</sup>は、C、H、Oから構成されるものであることが好ましく、炭化水素基であることがより好ましく、メチル基であることがさらに好ましい。

## 【0074】

一般式(VI)で表される化合物としては、入手容易性の観点からは、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンであることが好ましい。

## 【0075】

(B) 成分の分子量は特に制約はなく任意のものが好適に使用できるが、より流动性を発現しやすいという観点からは低分子量のものが好ましく用いられる。こ

の場合、好ましい分子量の下限は50であり、好ましい分子量の上限は100, 000、より好ましくは1, 000、さらに好ましくは700である。

(B) 成分は単独又は2種以上のものを混合して用いることが可能である。

#### 【0076】

(A) 成分と良好な相溶性を有するという観点、および(B) 成分の揮発性が低くなり得られる組成物からのアウトガスの問題が生じ難いという観点からは、(B) 成分は、SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に1個以上含有する有機化合物(α)と、1分子中に少なくとも2個のSiH基を有する鎖状及び/又は環状のポリオルガノシロキサン(β)を、ヒドロシリル化反応して得ることができる化合物であることが好ましい。

#### 【0077】

((α) 成分)

ここで(α) 成分は上記した(A) 成分である、SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有する有機化合物と同じもの(α1)も用いることができる。(α1) 成分を用いると得られる硬化物の架橋密度が高くなり力学強度が高い硬化物となりやすい。

#### 【0078】

その他、SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に1個含有する有機化合物(α2)も用いることができる。(α2) 成分を用いると得られる硬化物が低弾性となりやすい。

#### 【0079】

((α2) 成分)

(α2) 成分としては、SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に1個含有する有機化合物であれば特に限定されないが、(B) 成分が(A) 成分と相溶性がよくなるという点においては、化合物としてはポリシロキサン-有機プロックコポリマーやポリシロキサン-有機グラフトコポリマーのようなシロキサン単位(Si-O-Si)を含むものではなく、構成元素としてC、H、N、O、S、およびハロゲンのみを含むものであることが好ましい。

#### 【0080】

(α2) 成分のS i H基と反応性を有する炭素-炭素二重結合の結合位置は特に限定されず、分子内のどこに存在してもよい。

【0081】

(α2) 成分の化合物は、重合体系の化合物と単量体系化合物に分類できる。重合体系化合物としては例えば、ポリシロキサン系、ポリエーテル系、ポリエスチル系、ポリアリレート系、ポリカーボネート系、飽和炭化水素系、不飽和炭化水素系、ポリアクリル酸エステル系、ポリアミド系、フェノール-ホルムアルデヒド系(フェノール樹脂系)、ポリイミド系の化合物を用いることができる。

【0082】

また単量体系化合物としては例えば、フェノール系、ビスフェノール系、ベンゼン、ナフタレン等の芳香族炭化水素系；直鎖系、脂環系等の脂肪族炭化水素系；複素環系の化合物、シリコン系の化合物およびこれらの混合物等が挙げられる。

【0083】

(α2) 成分のS i H基と反応性を有する炭素-炭素二重結合としては特に限定されないが、下記一般式(I)

【0084】

【化22】

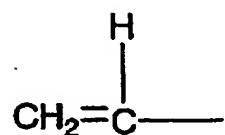


【0085】

(式中R<sup>1</sup>は水素原子あるいはメチル基を表す。)で示される基が反応性の点から好適である。また、原料の入手の容易さからは、

【0086】

【化23】



## 【0087】

示される基が特に好ましい。

( $\alpha$  2) 成分の SiH 基と反応性を有する炭素-炭素二重結合としては、下記一般式 (II) で表される部分構造を環内に有する脂環式の基が、硬化物の耐熱性が高いという点から好適である。

## 【0088】

## 【化24】

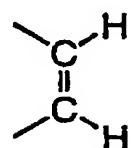


## 【0089】

(式中 R<sup>2</sup> は水素原子あるいはメチル基を表す。) また、原料の入手の容易さから、下記式で表される部分構造を環内に有する脂環式の基が好適である。

## 【0090】

## 【化25】

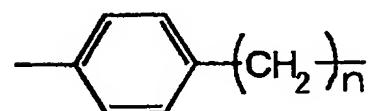
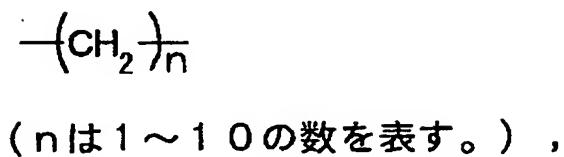
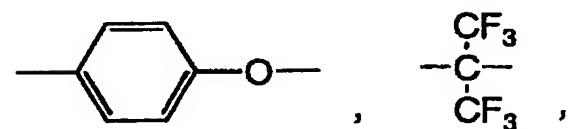
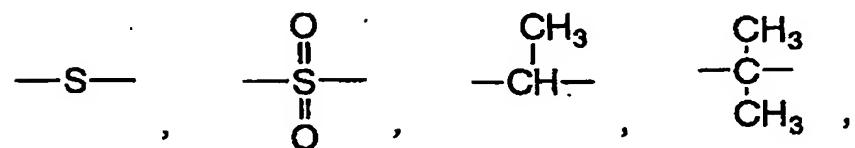
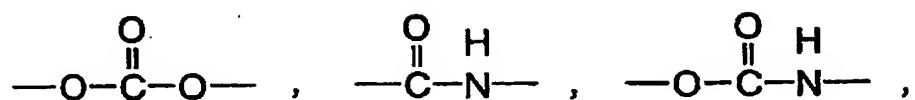
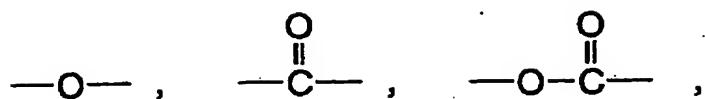


## 【0091】

SiH 基と反応性を有する炭素-炭素二重結合は ( $\alpha$  2) 成分の骨格部分に直接結合していくてもよく、2 倍以上の置換基を介して共有結合していくても良い。2 倍以上の置換基としては炭素数 0 ~ 10 の置換基であれば特に限定されないが、(B) 成分が (A) 成分と相溶性がよくなりやすいという点においては、構成元素として C、H、N、O、S、およびハロゲンのみを含むものが好ましい。これらの置換基の例としては、

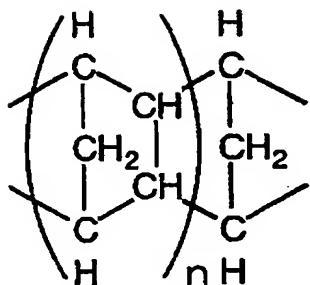
## 【0092】

【化26】



【0093】

## 【化27】



(nは0～4の数を表す。)

## 【0094】

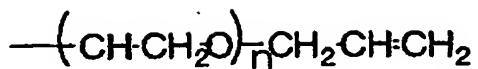
が挙げられる。また、これらの2価以上の置換基の2つ以上が共有結合によりつながって1つの2価以上の置換基を構成していてもよい。

## 【0095】

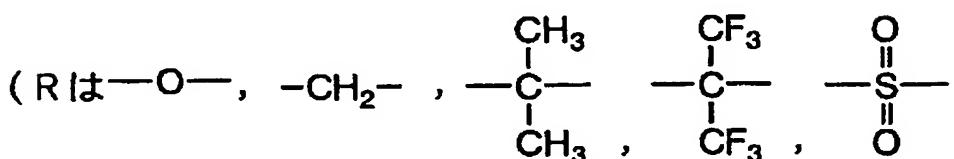
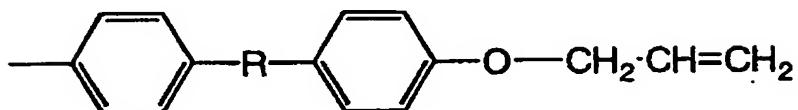
以上のような骨格部分に共有結合する基の例としては、ビニル基、アリル基、メタリル基、アクリル基、メタクリル基、2-ヒドロキシ-3-(アリルオキシ)プロピル基、2-アリルフェニル基、3-アリルフェニル基、4-アリルフェニル基、2-(アリルオキシ)フェニル基、3-(アリルオキシ)フェニル基、4-(アリルオキシ)フェニル基、2-(アリルオキシ)エチル基、2,2-ビス(アリルオキシメチル)ブチル基、3-アリルオキシ-2,2-ビス(アリルオキシメチル)プロピル基、

## 【0096】

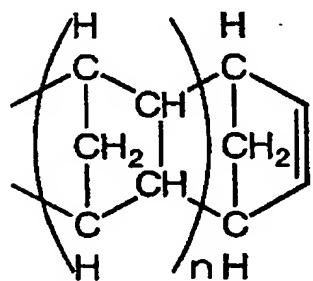
【化28】



(nは5≥n≥2を満足する数を表す。),



から選ばれる2価の基を表す。),



(nは0~4の数を表す。)

【0097】

が挙げられる。

(α2) 成分の具体的な例としては、プロパン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ドデセン、1-ウンデセン、出光石油化学社製リニアレン、4, 4-ジメチル-1-ペンテン、2-メチル-1-ヘキセン、2, 3, 3-トリメチル-1-ブテン、2, 4, 4-トリメチル-1-ペンテン等のような鎖状脂肪族炭化水素系化合物類、シクロヘキセン、メチルシクロヘキセン、メチレンシクロヘキサン、ノルボルニレン、エチリデンシクロヘキサン、ビニルシクロヘキサン、カンフェン、カレン、 $\alpha$ -ピネン、 $\beta$ -ピネン等のような環状脂肪族炭化水素系化合物類、スチ

レン、 $\alpha$ -メチルスチレン、インデン、フェニルアセチレン、4-エチニルトルエン、アリルベンゼン、4-フェニル-1-ブテン等のような芳香族炭化水素系化合物、アルキルアリルエーテル、アリルフェニルエーテル等のアリルエーテル類、グリセリンモノアリルエーテル、エチレングリコールモノアリルエーテル、4-ビニル-1,3-ジオキサン-2-オン等の脂肪族系化合物類、1,2-ジメトキシ-4-アリルベンゼン、o-アリルフェノール等の芳香族系化合物類、モノアリルジベンジルイソシアヌレート、モノアリルジグリシジルイソシアヌレート等の置換イソシアヌレート類、ビニルトリメチルシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリフェニルシラン等のシリコン化合物等が挙げられる。さらに、片末端アリル化ポリエチレンオキサイド、片末端アリル化ポリプロピレンオキサイド等のポリエーテル系樹脂、片末端アリル化ポリイソブチレン等の炭化水素系樹脂、片末端アリル化ポリブチルアクリレート、片末端アリル化ポリメチルメタクリレート等のアクリル系樹脂、等の片末端にビニル基を有するポリマーあるいはオリゴマー類等も挙げができる。

#### 【0098】

構造は線状でも枝分かれ状でもよく、分子量は特に制約はなく種々のものを用いることができる。分子量分布も特に制限ないが、混合物の粘度が低くなり成形性が良好となりやすいという点においては、分子量分布が3以下であることが好ましく、2以下であることがより好ましく、1.5以下であることがさらに好ましい。

#### 【0099】

( $\alpha$ 2) 成分のガラス転移温度が存在する場合はこれについても特に限定はなく種々のものが用いられるが、得られる硬化物が強靭となりやすいという点においてはガラス点移転温度は100°C以下であることが好ましく、50°C以下であることがより好ましく、0°C以下であることがさらに好ましい。好ましい樹脂の例としてはポリブチルアクリレート樹脂等が挙げられる。逆に得られる硬化物の耐熱性が高くなるという点においては、ガラス転移温度は100°C以上であることが好ましく、120°C以上であることがより好ましく、150°C以上であることがさらに好ましく、170°C以上であることが最も好ましい。ガラス転移温度は

動的粘弾性測定において  $\tan \delta$  が極大を示す温度として求めることができる。

#### 【0100】

( $\alpha$  2) 成分としては、得られる硬化物の耐熱性が高くなるという点においては、炭化水素化合物であることが好ましい。この場合好ましい炭素数の下限は 7 であり、好ましい炭素数の上限は 10 である。

#### 【0101】

( $\alpha$  2) 成分としてはその他の反応性基を有していてもよい。この場合の反応性基としては、エポキシ基、アミノ基、ラジカル重合性不飽和基、カルボキシル基、イソシアネート基、ヒドロキシル基、アルコキシシリル基等が挙げられる。これらの官能基を有している場合には得られる硬化性組成物の接着性が高くなりやすく、得られる硬化物の強度が高くなりやすい。接着性がより高くなりうるという点からは、これらの官能基のうちエポキシ基が好ましい。また、得られる硬化物の耐熱性が高くなりやすいという点においては、反応性基を平均して 1 分子中に 1 個以上有していることが好ましい。具体的にはモノアリルジグリシジルインシアヌレート、アリルグリシジルエーテル、アリロキシエチルメタクリレート、アリロキシエチルアクリレート、ビニルトリメトキシシラン等が挙げられる。

#### 【0102】

上記のような ( $\alpha$  2) 成分としては単一のものを用いてもよいし、複数のものを組み合わせて用いてもよい。

#### 【0103】

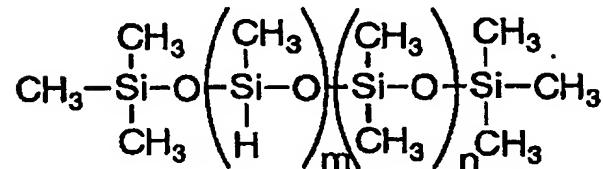
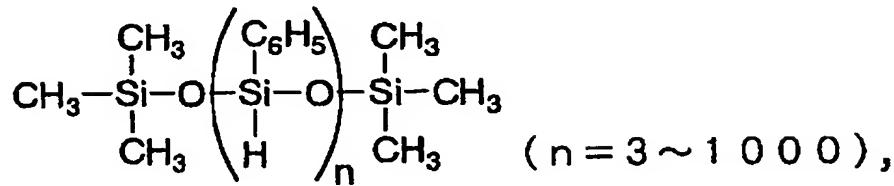
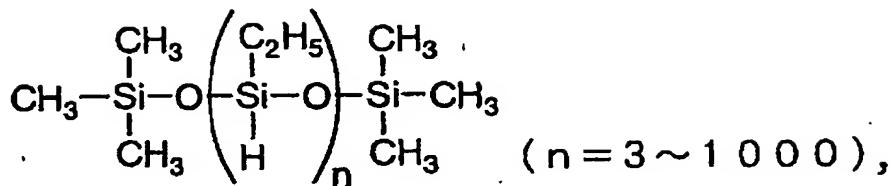
(( $\beta$ ) 成分)

( $\beta$ ) 成分は、1 分子中に少なくとも 2 個の SiH 基を有する鎖状及び／又は環状のポリオルガノシロキサンである。

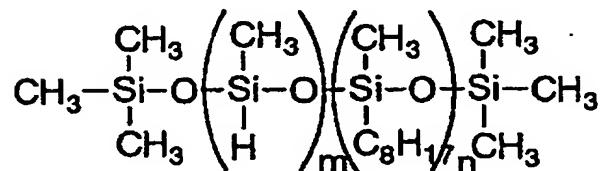
具体的には、例えば

#### 【0104】

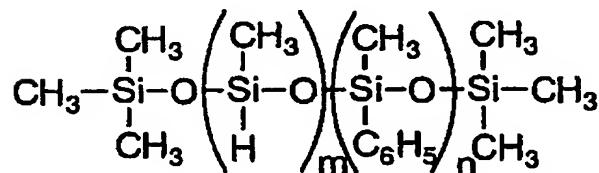
【化29】



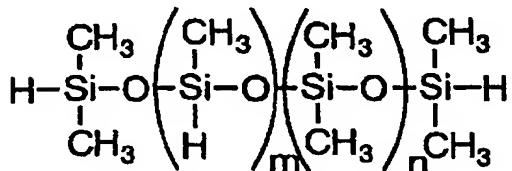
(m=3~1000, n=0~1000),



(m=3~1000, n=0~1000),



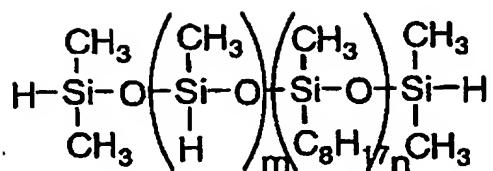
(m=3~1000, n=0~1000),



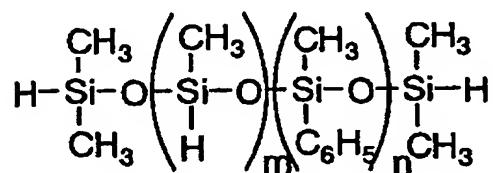
(m=1~1000, n=0~1000),

【0105】

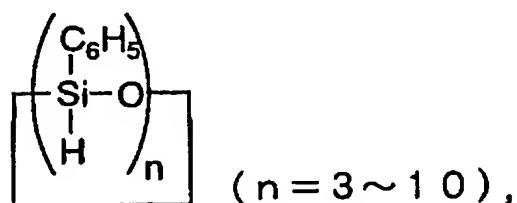
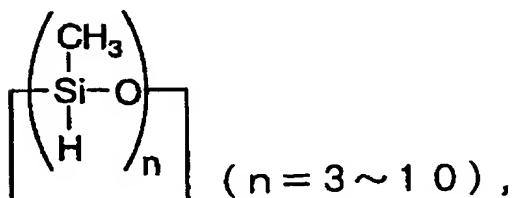
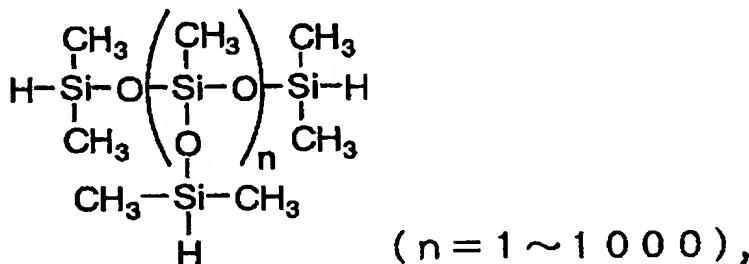
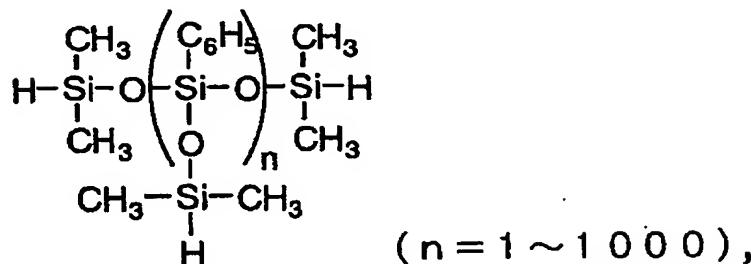
【化30】



( $m=1 \sim 1000$ 、 $n=0 \sim 1000$ ),



( $m=1 \sim 1000$ 、 $n=0 \sim 1000$ ),



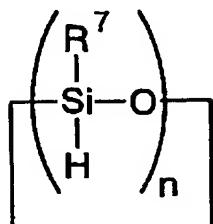
【0106】

が挙げられる。

ここで、(α)成分との相溶性が良くなりやすいという観点から、下記一般式(VI)

【0107】

【化31】



(VI)

【0108】

(式中、R<sup>7</sup>は炭素数1～6の有機基を表し、nは3～10の数を表す。)で表される、1分子中に少なくとも3個のSiH基を有する環状ポリオルガノシロキサンが好ましい。

【0109】

一般式(VI)で表される化合物中の置換基R<sup>7</sup>は、C、H、Oから構成されるものであることが好ましく、炭化水素基であることがより好ましく、メチル基であることがさらに好ましい。

【0110】

入手容易性等から、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンであることが好ましい。

上記したような各種(β)成分は単独もしくは2種以上のものを混合して用いることが可能である。

【0111】

((α)成分と(β)成分の反応)

次に、本発明の(B)成分として、(α)成分と(β)成分をヒドロシリル化反応して得ることができる化合物を用いる場合の、(α)成分と(β)成分とのヒドロシリル化反応について説明する。

【0112】

尚、(α)成分と(β)成分をヒドロシリル化反応すると、本発明の(B)成分を含む複数の化合物の混合物が得られることがあるが、そこから(B)成分を分離することなく混合物のままで用いて本発明の硬化性組成物を作成することもできる。

### 【0113】

(α)成分と(β)成分をヒドロシリル化反応させる場合の(α)成分と(β)成分の混合比率は、特に限定されないが、得られる(B)成分と(A)成分とのヒドロシリル化による硬化物の強度を考えた場合、(B)成分のSiH基が多い方が好ましいため、一般に混合する(α)成分中のSiH基との反応性を有する炭素-炭素二重結合の総数(X)と、混合する(β)成分中のSiH基の総数(Y)との比が、 $Y/X \geq 2$ であることが好ましく、 $Y/X \geq 3$ であることがより好ましい。また(B)成分の(A)成分との相溶性がよくなりやすいという点からは、 $10 \geq Y/X$ であることが好ましく、 $5 \geq Y/X$ であることがより好ましい。

### 【0114】

(α)成分と(β)成分をヒドロシリル化反応させる場合には適当な触媒を用いてよい。触媒としては、例えば次のようなものを用いることができる。白金の単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に固体白金を担持させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体、白金-オレフィン錯体(例えば、 $Pt(CH_2=CH_2)_2(PPh_3)_2$ 、 $Pt(CH_2=CH_2)_2Cl_2$ )、白金-ビニルシロキサン錯体(例えば、 $Pt(ViMe_2SiOSiMe_2Vi)_n$ 、 $Pt[(MeViSiO)_4]_m$ )、白金-ホスフィン錯体(例えば、 $Pt(PPh_3)_4$ 、 $Pt(PBu_3)_4$ )、白金-ホスファイト錯体(例えば、 $Pt[P(OPh)_3]_4$ 、 $Pt[P(Obu)_3]_4$ ) (式中、Meはメチル基、Buはブチル基、Viはビニル基、Phはフェニル基を表し、n、mは、整数を示す。)、ジカルボニルジクロロ白金、カールシュテト(Karstedt)触媒、また、アシェビー(Ashby)の米国特許第3159601号及び3159662号明細書中に記載された白金-炭化水素複合体、ならびにラモロー(Lamoreaux)の米国特許第3220

972号明細書中に記載された白金アルコラート触媒が挙げられる。更に、モディック (Modic) の米国特許第3516946号明細書中に記載された塩化白金-オレフィン複合体も本発明において有用である。

#### 【0115】

また、白金化合物以外の触媒の例としては、 $RhCl(PPh_3)_3$ 、 $RhCl_3$ 、 $RhAl_2O_3$ 、 $RuCl_3$ 、 $IrCl_3$ 、 $FeCl_3$ 、 $AlCl_3$ 、 $PdCl_2 \cdot 2H_2O$ 、 $NiCl_2$ 、 $TiCl_4$ 、等が挙げられる。

#### 【0116】

これらの中では、触媒活性の点から塩化白金酸、白金-オレフィン錯体、白金-ビニルシロキサン錯体等が好ましい。また、これらの触媒は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

#### 【0117】

触媒の添加量は特に限定されないが、十分な硬化性を有し、かつ硬化性組成物のコストを比較的低く抑えるため好ましい添加量の下限は、(β) 成分の SiH 基 1 モルに対して  $10^{-8}$  モル、より好ましくは  $10^{-6}$  モルであり、好ましい添加量の上限は (β) 成分の SiH 基 1 モルに対して  $10^{-1}$  モル、より好ましくは  $10^{-2}$  モルである。

#### 【0118】

また、上記触媒には助触媒を併用することが可能であり、例としてトリフェニルホスフィン等のリン系化合物、ジメチルマレート等の 1, 2-ジエステル系化合物、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-ブチン等のアセチレンアルコール系化合物、単体の硫黄等の硫黄系化合物、トリエチルアミン等のアミン系化合物等が挙げられる。助触媒の添加量は特に限定されないが、ヒドロシリル化触媒 1 モルに対しての好ましい添加量の下限は、 $10^{-2}$  モル、より好ましくは  $10^{-1}$  モルであり、好ましい添加量の上限は  $10^2$  モル、より好ましくは  $10$  モルである。

#### 【0119】

反応させる場合の (α) 成分、(β) 成分、触媒の混合の方法としては、各種方法をとることができるが、(α) 成分に触媒を混合したものを、(β) 成分に混

合する方法が好ましい。( $\alpha$ )成分、( $\beta$ )成分の混合物に触媒を混合する方法だと反応の制御が困難である。( $\beta$ )成分と触媒を混合したものに( $\alpha$ )成分を混合する方法をとる場合は、触媒の存在下( $\beta$ )成分が混入している水分と反応性を有するため、変質することがある。

### 【0120】

反応温度としては種々設定できるが、この場合好ましい温度範囲の下限は30℃、より好ましくは50℃であり、好ましい温度範囲の上限は200℃、より好ましくは150℃である。反応温度が低いと十分に反応させるための反応時間が長くなり、反応温度が高いと実用的でない。反応は一定の温度で行ってもよいが、必要に応じて多段階あるいは連続的に温度を変化させてもよい。

反応時間、反応時の圧力も必要に応じ種々設定できる。

### 【0121】

ヒドロシリル化反応の際に溶媒を使用してもよい。使用できる溶剤はヒドロシリル化反応を阻害しない限り特に限定されるものではなく、具体的に例示すれば、ベンゼン、トルエン、ヘキサン、ヘプタン等の炭化水素系溶媒、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、ジエチルエーテル等のエーテル系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、クロロホルム、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン等のハロゲン系溶媒を好適に用いることができる。溶媒は2種類以上の混合溶媒として用いることもできる。溶媒としては、トルエン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、クロロホルムが好ましい。使用する溶媒量も適宜設定できる。

その他、反応性を制御する目的等のために種々の添加剤を用いてもよい。

### 【0122】

( $\alpha$ )成分と( $\beta$ )成分を反応させた後に、溶媒あるいは/および未反応の( $\alpha$ )成分あるいは/および( $\beta$ )成分を除去することもできる。これらの揮発分を除去することにより、得られる(B)成分が揮発分を有さないため(A)成分との硬化の場合に揮発分の揮発によるボイド、クラックの問題が生じにくい。除去する方法としては例えば、減圧脱揮の他、活性炭、ケイ酸アルミニウム、シリカゲル等による処理等が挙げられる。減圧脱揮する場合には低温で処理することが

好ましい。この場合の好ましい温度の上限は100°Cであり、より好ましくは60°Cである。高温で処理すると増粘等の変質を伴いやすい。

#### 【0123】

以上のような、(α)成分と(β)成分の反応物である(B)成分の例としては、ビスフェノールAジアリルエーテルと1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの反応物、ビニルシクロヘキセンと1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの反応物、ジビニルベンゼンと1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの反応物、ジシクロペニタジエンと1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの反応物、トリアリルイソシアヌレートと1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの反応物、ジアリルモノグリシジルイソシアヌレートと1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの反応物、アリルグリシジルエーテルと1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの反応物、 $\alpha$ メチルスチレンと1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの反応物、モノアリルジグリシジルイソシアヌレートと1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの反応物、等を挙げることができる。耐熱性・耐光性の点からトリアリルイソシアヌレートと1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの反応物が好ましい。

#### 【0124】

上記したような(A)成分と(B)成分の混合比率は、必要な強度を失わない限りは特に限定されないが、(B)成分中のSiH基の数(Y)の(A)成分中の炭素-炭素二重結合の数(X)に対する比が、 $2.0 \geq Y/X \geq 0.9$ であることが好ましく、 $1.8 \geq Y/X \geq 1.0$ がより好ましい。 $2.0 < Y/X$ の場合は、十分な硬化性が得られず、充分な強度が得られない場合があり、 $Y/X < 0.9$ の場合は炭素-炭素二重結合が過剰となり着色の原因となり得る。

#### 【0125】

次に(C)成分であるヒドロシリル化触媒について説明する。

ヒドロシリル化触媒としては、ヒドロシリル化反応の触媒活性があれば特に限定されないが、例えば、白金の単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に固体白金を担持させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデ

ヒド、ケトン等との錯体、白金-オレフィン錯体（例えば、Pt (CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Pt (CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>）、白金-ビニルシロキサン錯体（例えば、Pt (ViMe<sub>2</sub>SiOSiMe<sub>2</sub>Vi)<sub>n</sub>、Pt [(MeViSiO)<sub>4</sub>]<sub>m</sub>）、白金-ホスフィン錯体（例えば、Pt (PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>、Pt (PBu<sub>3</sub>)<sub>4</sub>）、白金-ホスファイト錯体（例えば、Pt [P (OPh)<sub>3</sub>]<sub>4</sub>、Pt [P (OBu)<sub>3</sub>]<sub>4</sub>）（式中、Meはメチル基、Buはブチル基、Viはビニル基、Phはフェニル基を表し、n、mは、整数を示す。）、ジカルボニルジクロロ白金、カールシュテト（Karschedt）触媒、また、アシュビー（Ashby）の米国特許第3159601号および3159662号明細書中に記載された白金-炭化水素複合体、ならびにラモロー（Lamoreaux）の米国特許第3220972号明細書中に記載された白金アルコラート触媒が挙げられる。さらに、モディック（Modic）の米国特許第3516946号明細書中に記載された塩化白金-オレフィン複合体も本発明において有用である。

#### 【0126】

また、白金化合物以外の触媒の例としては、RhCl (PPh)<sub>3</sub>、RhCl<sub>3</sub>、RhAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、RuCl<sub>3</sub>、IrCl<sub>3</sub>、FeCl<sub>3</sub>、AlCl<sub>3</sub>、PdCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O、NiCl<sub>2</sub>、TiCl<sub>4</sub>、等が挙げられる。

#### 【0127】

これらの中では、触媒活性の点から塩化白金酸、白金-オレフィン錯体、白金-ビニルシロキサン錯体等が好ましい。また、これらの触媒は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

#### 【0128】

触媒の添加量は特に限定されないが、十分な硬化性を有し、かつ硬化性組成物のコストを比較的低く抑えるため好ましい添加量の下限は、(B)成分のSiH基1モルに対して10-8モル、より好ましくは10-6モルであり、好ましい添加量の上限は(B)成分のSiH基1モルに対して10-1モル、より好ましくは10-2モルである。

#### 【0129】

また、上記触媒には助触媒を併用することが可能であり、例えばトリフェニルホスフィン等のリン系化合物、ジメチルマレート等の1, 2-ジエステル系化合物、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-ブチン、1-エチニル-1-シクロヘキサノール等のアセチレンアルコール系化合物、単体の硫黄等の硫黄系化合物、トリエチルアミン等のアミン系化合物等が挙げられる。助触媒の添加量は特に限定されないが、ヒドロシリル化触媒1モルに対しての好ましい添加量の下限は、10-2モル、より好ましくは10-1モルであり、好ましい添加量の上限は102モル、より好ましくは10モルである。

#### 【0130】

次に (D) 成分であるシランカップリング剤及び／又はエポキシ基含有化合物について説明する。

シランカップリング剤としては、分子中に有機基と反応性のある官能基と加水分解性のケイ素基を各々少なくとも1個有する化合物であれば特に限定されない。

#### 【0131】

有機基と反応性のある官能基としては、取扱い性の点からエポキシ基、メタクリル基、アクリル基、イソシアネート基、イソシアヌレート基、ビニル基及びカルバメート基からなる群より選ばれる少なくとも1個の官能基が好ましく、硬化性及び接着性の点から、エポキシ基、メタクリル基、アクリル基が特に好ましい。加水分解性のケイ素基としては取扱い性の点からアルコキシリル基が好ましく、反応性の点からメトキシリル基、エトキシリル基が特に好ましい。

#### 【0132】

好ましいシランカップリング剤としては、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン等のエポキシ官能基を有するアルコキシラン類；3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、メタクリロキシメチルトリメトキシシラン、メタクリロキシメチルトリエトキシシラン、アクリロキシメチル

トリメトキシシラン、アクリロキシメチルトリエトキシシラン等のメタクリル基あるいはアクリル基を有するアルコキシシラン類が例示できる。

### 【0133】

シランカップリング剤の添加量としては種々設定できるが、〔(A) 成分+(B) 成分〕100重量部に対しての好ましい添加量の下限は0.1重量部、より好ましくは0.5重量部であり、好ましい添加量の上限は50重量部、より好ましくは25重量部である。添加量が少ないと接着性改良効果が表れず、添加量が多いと硬化物物性に悪影響を及ぼす場合がある。

### 【0134】

エポキシ基含有化合物としては種々のエポキシ樹脂が例示される。エポキシ樹脂としては、例えば、ノボラックフェノール型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ジシクロペントジエン型エポキシ樹脂、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、2, 2'-ビス(4-グリシジルオキシシクロヘキシル)プロパン、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカーボキシレート、ビニルシクロヘキセンジオキサイド、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)-5, 5-スピロー(3, 4-エポキシシクロヘキサン)-1, 3-ジオキサン、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシル)アジペート、1, 2-シクロプロパンジカルボン酸ビスグリシジルエステル、トリグリシジルイソシアヌレート、モノアリルジグリシジルイソシアヌレート、ジアリルモノグリシジルイソシアヌレート等のエポキシ樹脂を、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸、水素化メチルナジック酸無水物等の脂肪族酸無水物で硬化させるものが挙げられる。これらのエポキシ樹脂あるいは硬化剤はそれぞれ単独で用いても、複数のものを組み合わせてもよい。

### 【0135】

エポキシ基含有化合物の添加量としては種々設定できるが、〔(A) 成分+(B) 成分〕100重量部に対しての好ましい添加量の下限は0.1重量部、より好ましくは0.5重量部であり、好ましい添加量の上限は50重量部、より好ましくは25重量部である。添加量が少ないと接着性改良効果が表れず、添加量が多い

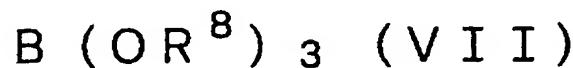
いと硬化物物性に悪影響を及ぼす場合がある。

【0136】

次に (E) 成分であるほう酸エステルについて説明する。ほう酸エステルを併用することにより、接着性の向上および／あるいは安定化が可能である。ほう酸エステルとしては下記一般式 (VII) 、 (VIII) で示されるものを好適に用いることが出来る。

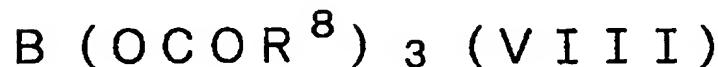
【0137】

【化32】



【0138】

【化33】



【0139】

(式中  $R^8$  は炭素数1～48の有機基を表す。)

(E) 成分の具体例として、ほう酸トリー-2-エチルヘキシル、ほう酸トリノルマルオクタデシル、ほう酸トリノルマルオクチル、ほう酸トリフェニル、トリメチレンボレート、トリス(トリメチルシリル)ボレート、ほう酸トリノルマルブチル、ほう酸トリー-sec-ブチル、ほう酸トリー-tert-ブチル、ほう酸トリイソプロピル、ほう酸トリノルマルプロピル、ほう酸トリアリル、ほう酸トリエチル、ほう酸トリメチル、ほう素メトキシエトキサイドを好適に用いることができる。(E) 成分としては1種類のみを用いてもよく、2種類以上を混合しても良い。混合は事前に行なっても良く、また硬化物作成時に混合しても良い。

【0140】

入手性の点から、ほう酸トリメチル、ほう酸トリエチル、ほう酸トリノルマルブチルが好ましく、ほう酸トリメチルがさらに好ましい。

【0141】

硬化時の揮発性を抑制出来る点から、ほう酸トリノルマルオクタデシル、ほう酸トリノルマルオクチル、ほう酸トリフェニル、トリメチレンボレート、トリス（トリメチルシリル）ボレート、ほう酸トリノルマルブチル、ほう酸トリ-sec-ブチル、ほう酸トリ-tert-ブチル、ほう酸トリイソプロピル、ほう酸トリノルマルプロピル、ほう酸トリアリル、ほう素メトキシエトキサイドが好ましく、ほう酸ノルマルトリオクタデシル、ほう酸トリ-tert-ブチル、ほう酸トリフェニル、ほう酸トリノルマルブチルがさらに好ましい。

#### 【0142】

揮発性の抑制、作業性の点から、ほう酸トリノルマルブチル、ほう酸トリイソプロピル、ほう酸トリノルマルプロピルが好ましく、ほう酸トリノルマルブチルがさらに好ましい。

#### 【0143】

高温下での着色性が低い点からほう酸トリエチルが好ましく、ほう酸トリメチルがさらに好ましい。

#### 【0144】

（E）成分であるほう酸エステルの使用量は種々設定できるが、本発明の（D）成分100重量部に対しての好ましい添加量の下限は0.1重量部、より好ましくは1重量部であり、好ましい添加量の上限は50重量部、より好ましくは30重量部である。添加量が少ないと接着性改良効果が表れず、添加量が多いと硬化物物性に悪影響を及ぼす場合がある。

#### 【0145】

また、本発明の硬化性組成物には接着性改良効果をさらに高めるために、さらにシラノール源化合物を配合することができ、接着性の向上および／あるいは安定化が可能である。本明細書中におけるシラノール源化合物とはシラノール基もしくはアルコキシリル基を1分子中に1個以上有する化合物を指す。このようなシラノール源としては、例えばトリフェニルシラノール、ジフェニルジヒドロキシシラン等のシラノール化合物、ジフェニルジメトキシシラン、テトラメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン等のアルコキシシラン類等を挙げることができる。

**【0146】**

シラノール源化合物を用いる場合の使用量は種々設定できるが、(D)成分のシランカップリング剤あるいは／およびエポキシ化合物100重量部に対しての好ましい添加量の下限は0.1重量部、より好ましくは1重量部であり、好ましい添加量の上限は50重量部、より好ましくは30重量部である。添加量が少ないと接着性改良効果が表れず、添加量が多いと硬化物物性に悪影響を及ぼす場合がある。

**【0147】**

また、これらのシラノール源化合物は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

**【0148】**

本発明の組成物には特性を改質する等の目的で、種々の熱硬化性樹脂を添加することも可能である。熱硬化性樹脂としては、シアネートエステル樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂、ウレタン樹脂、ビスマレイミド樹脂等が例示されるが、これに限定されるものではない。

**【0149】**

熱硬化性樹脂の添加量としては特に限定はないが、好ましい使用量の下限は硬化性組成物全体の5重量%、より好ましくは10重量%であり、好ましい使用量の上限は硬化性組成物中の50重量%、より好ましくは30重量%である。添加量が少ないと、接着性等目的とする効果が得られにくいし、添加量が多いと脆くなりやすい。

**【0150】**

これらの熱硬化性樹脂は単独で用いても、複数のものを組み合わせてもよい。

**【0151】**

熱硬化性樹脂は樹脂原料あるいは／および硬化させたものを、(A)成分あるいは／および(B)成分に溶かして均一な状態として混合してもよいし、粉碎して粒子状態で混合してもよいし、溶媒に溶かして混合する等して分散状態としてもよい。得られる硬化物がより透明になりやすいという点においては、(A)成分あるいは／および(B)成分に溶かして均一な状態として混合することが好まし

い。この場合も、熱硬化性樹脂を（A）成分あるいは／および（B）成分に直接溶解させてもよいし、溶媒等を用いて均一に混合してもよいし、その後溶媒を除いて均一な分散状態あるいは／および混合状態としてもよい。

### 【0152】

熱硬化性樹脂を分散させて用いる場合は、平均粒子径は種々設定できるが、好ましい平均粒子径の下限は10nmであり、好ましい平均粒子径の上限は10μmである。粒子系の分布はあってもよく、单一分散であっても複数のピーク粒径を持っていてもよいが、硬化性組成物の粘度が低く成形性が良好となりやすいという観点からは粒子径の変動係数が10%以下であることが好ましい。

### 【0153】

本発明の組成物には特性を改質する等の目的で、種々の熱可塑性樹脂を添加することも可能である。熱可塑性樹脂としては種々のものを用いることができるが、例えば、メチルメタクリレートの単独重合体あるいはメチルメタクリレートと他モノマーとのランダム、ブロック、あるいはグラフト重合体等のポリメチルメタクリレート系樹脂（例えば日立化成社製オプトレッツ等）、ブチルアクリレートの単独重合体あるいはブチルアクリレートと他モノマーとのランダム、ブロック、あるいはグラフト重合体等のポリブチルアクリレート系樹脂等に代表されるアクリル系樹脂、ビスフェノールA、3,3,5-トリメチルシクロヘキシリデンビスフェノール等をモノマー構造として含有するポリカーボネート樹脂等のポリカーボネート系樹脂（例えば帝人社製APEC等）、ノルボルネン誘導体、ビニルモノマー等を単独あるいは共重合した樹脂、ノルボルネン誘導体を開環メタセシス重合させた樹脂、あるいはその水素添加物等のシクロオレフィン系樹脂（例えば、三井化学社製APEL、日本ゼオン社製ZEONOR、ZEONEX、JSR社製ARTON等）、エチレンとマレイミドの共重合体等のオレフィン-マレイミド系樹脂（例えば東ソー社製TIPAS等）、ビスフェノールA、ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)フルオレン等のビスフェノール類やジエチレングリコール等のジオール類とテレフタル酸、イソフタル酸、等のフタル酸類や脂肪族ジカルボン酸類を重縮合させたポリエステル等のポリエステル系樹脂（例えば鐘紡社製O-PET等）、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリアリ

レート樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアミド樹脂、シリコーン樹脂、フッ素樹脂等の他、天然ゴム、E P D Mといったゴム状樹脂が例示されるがこれに限定されるものではない。

#### 【0154】

熱可塑性樹脂としては、分子中にS i H基と反応性を有する炭素一炭素二重結合あるいは／およびS i H基を有していてもよい。得られる硬化物がより強靭となりやすいという点においては、分子中にS i H基と反応性を有する炭素一炭素二重結合あるいは／およびS i H基を平均して1分子中に1個以上有していることが好ましい。

#### 【0155】

熱可塑性樹脂としてはその他の架橋性基を有していてもよい。この場合の架橋性基としては、エポキシ基、アミノ基、ラジカル重合性不飽和基、カルボキシル基、イソシアネート基、ヒドロキシル基、アルコキシシリル基等が挙げられる。得られる硬化物の耐熱性が高くなりやすいという点においては、架橋性基を平均して1分子中に1個以上有していることが好ましい。

#### 【0156】

熱可塑性樹脂の分子量としては、特に限定はないが、(A)成分や(B)成分との相溶性が良好となりやすいという点においては、数平均分子量が10000以下であることが好ましく、5000以下であることがより好ましい。逆に、得られる硬化物が強靭となりやすいという点においては、数平均分子量が10000以上であることが好ましく、100000以上であることがより好ましい。分子量分布についても特に限定はないが、混合物の粘度が低くなり成形性が良好となりやすいという点においては、分子量分布が3以下であることが好ましく、2以下であることがより好ましく、1.5以下であることがさらに好ましい。

#### 【0157】

熱可塑性樹脂の配合量としては特に限定はないが、好ましい使用量の下限は硬化性組成物全体の5重量%、より好ましくは10重量%であり、好ましい使用量の上限は硬化性組成物中の50重量%、より好ましくは30重量%である。添加量

が少ないと得られる硬化物が脆くなりやすいし、多いと耐熱性（高温での弾性率）が低くなりやすい。

#### 【0158】

熱可塑性樹脂としては单一のものを用いてもよいし、複数のものを組み合わせて用いてもよい。

#### 【0159】

熱可塑性樹脂は（A）成分あるいは／および（B）成分に溶かして均一な状態として混合してもよいし、粉碎して粒子状態で混合してもよいし、溶媒に溶かして混合する等して分散状態としてもよい。得られる硬化物がより透明になりやすいという点においては、（A）成分あるいは／および（B）成分に溶かして均一な状態として混合することが好ましい。この場合も、熱可塑性樹脂を（A）成分あるいは／および（B）成分に直接溶解させてもよいし、溶媒等を用いて均一に混合してもよいし、その後溶媒を除いて均一な分散状態あるいは／および混合状態としてもよい。

#### 【0160】

熱可塑性樹脂を分散させて用いる場合は、平均粒子径は種々設定できるが、好ましい平均粒子径の下限は10nmであり、好ましい平均粒子径の上限は10μmである。粒子系の分布はあってもよく、单一分散であっても複数のピーク粒径を持っていてもよいが、硬化性組成物の粘度が低く成形性が良好となりやすいという観点からは粒子径の変動係数が10%以下であることが好ましい。

#### 【0161】

本発明の組成物には充填材を添加してもよい。

充填材としては各種のものが用いられるが、例えば、石英、ヒュームシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、溶融シリカ、結晶性シリカ、超微粉無定型シリカ等のシリカ系充填材、窒化ケイ素、銀粉、アルミナ、水酸化アルミニウム、酸化チタン、ガラス纖維、炭素纖維、マイカ、カーボンブラック、グラファイト、ケイソウ土、白土、クレー、タルク、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、無機バルーン等の無機充填材をはじめとして、エポキシ系等の従来の封止材の充填材として一般に使用あるいは／および提案されている充填材等を挙げるこ

とができる。

#### 【0162】

充填材としては、封止する半導体や電子材料へダメージを与え難いという観点からは、低放射線性であることが好ましい。

#### 【0163】

充填材は適宜表面処理してもよい。表面処理としては、アルキル化処理、トリメチルシリル化処理、シリコーン処理、カップリング剤による処理等が挙げられる。

#### 【0164】

この場合のカップリング剤の例としては、シランカップリング剤が挙げられる。シランカップリング剤としては、分子中に有機基と反応性のある官能基と加水分解性のケイ素基を各々少なくとも1個有する化合物であれば特に限定されない。有機基と反応性のある基としては、取扱い性の点からエポキシ基、メタクリル基、アクリル基、イソシアネート基、イソシアヌレート基、ビニル基及びカルバメート基からなる群より選ばれる少なくとも1個の官能基が好ましく、硬化性及び接着性の点から、エポキシ基、メタクリル基、アクリル基が特に好ましい。加水分解性のケイ素基としては取扱い性の点からアルコキシシリル基が好ましく、反応性の点からメトキシシリル基、エトキシシリル基が特に好ましい。

#### 【0165】

好ましいシランカップリング剤としては、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン等のエポキシ官能基を有するアルコキシラン類；3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、メタクリロキシメチルトリメトキシシラン、メタクリロキシメチルトリエトキシシラン、アクリロキシメチルトリメトキシシラン、アクリロキシメチルトリエトキシシラン等のメタクリル基あるいはアクリル基を有するアルコキシラン類が例示できる。

**【0166】**

その他にも充填材を添加する方法が挙げられる。例えばアルコキシシラン、アシロキシシラン、ハロゲン化シラン等の加水分解性シランモノマーあるいはオリゴマーや、チタン、アルミニウム等の金属のアルコキシド、アシロキシド、ハロゲン化物等を、本発明の組成物に添加して、組成物中あるいは組成物の部分反応物中で反応させ、組成物中で充填材を生成させる方法も挙げることができる。

**【0167】**

以上のような充填材のうち硬化反応を阻害し難く、線膨張係数の低減化効果が大きいという観点からは、シリカ系充填材が好ましい。

**【0168】**

充填材の平均粒径としては、封止材の狭い隙間への浸透性が良好となりやすいという点においては、 $10\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $5\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

**【0169】**

充填材の粒径 $50\ \mu\text{m}$ 以上の粒子の割合としては、封止材の狭い隙間への浸透性が良好となりやすいという点においては、1重量%以下であることが好ましく、0.1重量%以下であることがより好ましい。

**【0170】**

充填材の粒径分布については、エポキシ系等の従来の封止材の充填材として使用あるいは／および提案されているものをはじめ、各種設定できる。例えば、 $24\ \mu\text{m}$ 以上の粒子が15重量%以上かつ $1\ \mu\text{m}$ 以下の粒子が3重量%以上となるようにしてもよい。

**【0171】**

充填材の平均粒子径、充填材の粒径 $50\ \mu\text{m}$ 以上の粒子の割合はレーザー法マイクロトラック粒度分析計を用いて測定することができる。

**【0172】**

充填材の比表面積についても、エポキシ系等の従来の封止材の充填材として使用あるいは／および提案されているものをはじめ、各種設定できる。例えば、 $4\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $4\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以下等、任意に設定できる。

## 【0173】

比表面積はBET法モノソープ比表面積測定装置によって測定できる。

## 【0174】

充填材のガラス化率についても、エポキシ系等の従来の封止材の充填材として使用あるいは／および提案されているものをはじめ、各種設定できる。例えば、97%以上等、任意に設定できる。

## 【0175】

充填材の形状としては、封止材の粘度が低くなりやすい観点からは、球状の充填材であることが好ましい。

充填材は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

## 【0176】

充填材の添加量はとくに限定されないが、線膨張係数の低減化効果が高く、かつ組成物の流動性が良好であるという観点から、好ましい添加量の下限は全組成物中の30重量%、より好ましくは50重量%であり、好ましい添加量の上限は全組成物中の80重量%、より好ましくは70重量%である。

## 【0177】

充填材の混合の方法としては、各種方法をとることができます。組成物の中間原料の貯蔵安定性が良好になりやすいという点においては、(A) 成分に(C) 成分および充填材を混合したものと、(B) 成分を混合する方法が好ましい。(B) 成分に(C) 成分あるいは／および充填材を混合したものに(A) 成分を混合する方法をとる場合は、(C) 成分存在下あるいは／および非存在下において(B) 成分が環境中の水分あるいは／および充填材のと反応性を有するため、貯蔵中等に変質することもある。

## 【0178】

本発明の組成物には老化防止剤を添加してもよい。老化防止剤としては、一般的に用いられている老化防止剤、たとえばクエン酸やリン酸、硫黄系老化防止剤等が挙げられる。硫黄系老化防止剤としては、メルカプタン類、メルカプタンの塩類、スルフィドカルボン酸エステル類や、ヒンダードフェノール系スルフィド類を含むスルフィド類、ポリスルフィド類、ジチオカルボン酸塩類、チオウレア類、

チオホスフェイト類、スルホニウム化合物、チオアルデヒド類、チオケトン類、メルカプタール類、メルカプトール類、モノチオ酸類、ポリチオ酸類、チオアミド類、スルホキシド類等が挙げられる。

また、これらの老化防止剤は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

#### 【0179】

本発明の組成物にはラジカル禁止剤を添加してもよい。ラジカル禁止剤としては、例えば、2, 6-ジ-*t*-ブチル-3-メチルフェノール (BHT)、2, 2', -メチレン-ビス (4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、テトラキス (メチレン-3- (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート) メタン等のフェノール系ラジカル禁止剤や、フェニル- $\beta$ -ナフチルアミン、 $\alpha$ -ナフチルアミン、N, N' - 第二ブチル-*p*-フェニレンジアミン、フェノチアジン、N, N' -ジフェニル-*p*-フェニレンジアミン等のアミン系ラジカル禁止剤等が挙げられる。

また、これらのラジカル禁止剤は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

#### 【0180】

本発明の組成物には紫外線吸収剤を添加してもよい。紫外線吸収剤としては、例えば2- (2' -ヒドロキシ-3', 5' -ジ-*t*-ブチルフェニル) ベンゾトリアゾール、ビス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジン) セバケート等が挙げられる。

また、これらの紫外線吸収剤は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

#### 【0181】

本発明の組成物には、その他、エポキシ系等の従来の封止材の充填材として使用あるいは／および提案されているものをはじめ、着色剤、離型剤、難燃剤、難燃助剤、界面活性剤、消泡剤、乳化剤、レベリング剤、はじき防止剤、イオントラップ剤、チクソ性付与剤、粘着性付与剤、保存安定改良剤、オゾン劣化防止剤、光安定剤、増粘剤、可塑剤、反応性希釈剤、酸化防止剤、熱安定化剤、導電性付与剤、帶電防止剤、放射線遮断剤、核剤、リン系過酸化物分解剤、滑剤、顔料、

金属不活性化剤、熱伝導性付与剤、物性調整剤等を本発明の目的および効果を損なわない範囲において添加することができる。

#### 【0182】

本発明の組成物は溶剤に溶解して用いることも可能である。使用できる溶剤は特に限定されるものではなく、具体的に例示すれば、ベンゼン、トルエン、ヘキサン、ヘプタン等の炭化水素系溶媒、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、1, 3-ジオキソラン、ジエチルエーテル等のエーテル系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒、クロロホルム、塩化メチレン、1, 2-ジクロロエタン等のハロゲン系溶媒を好適に用いることができる。

#### 【0183】

溶媒としては、トルエン、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、クロロホルムが好ましい。

#### 【0184】

使用する溶媒量は適宜設定できるが、用いる硬化性組成物1gに対しての好ましい使用量の下限は0.1mLであり、好ましい使用量の上限は10mLである。使用量が少ないと、低粘度化等の溶媒を用いることの効果が得られにくく、また、使用量が多いと、材料に溶剤が残留して熱クラック等の問題となり易く、またコスト的にも不利になり工業的利用価値が低下する。

これらの、溶媒は単独で使用してもよく、2種類以上の混合溶媒として用いることもできる。

#### 【0185】

さらに、本発明の組成物には種々の発光ダイオード特性改善のための添加剤を添加してもよい。添加剤としては例えば、発光素子からの光を吸収してより長波長の蛍光を出す、セリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体等の蛍光体や、特定の波長を吸収するブルーイング剤等の着色剤、光を拡散させるための酸化チタン、酸化アルミニウム、シリカ、石英ガラス等の酸化ケイ素、タルク、炭酸カルシウム、メラミン樹脂、CTUグアナミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂等のような各種無機あるいは有機拡散材、ガラス、アルミノシ

リケート等の金属酸化物、窒化アルミニウム、窒化ポロン等の金属窒化物等の熱伝導性フィラー等を挙げることができる。

#### 【0186】

発光ダイオード特性改善のための添加剤は均一に含有させても良いし、含有量に傾斜を付けて含有させてもよい。この様なフィラー含有樹脂部は発光面前面のモールド部材用の樹脂を型に流した後、引き続いて、フィラーを含有させた樹脂を流し発光面後方のモールド部材として形成させることができる。また、モールド部材形成後リード端子を表裏両面からテープを張り付けることによって覆い、この状態でリードフレーム全体をフィラー含有樹脂を溜めたタンク内に発光ダイオードのモールド部材の下半分を浸漬した後、引き上げて乾燥させフィラー含有樹脂部を形成させても良い。

#### 【0187】

本発明の組成物を用いて発光ダイオードを製造することができる。この場合、発光ダイオードは上記したような組成物によって発光素子を被覆することによって製造することができる。

#### 【0188】

この場合発光素子とは、特に限定なく従来公知の発光ダイオードに用いられる発光素子を用いることができる。このような発光素子としては、例えば、MOCVD法、HDVPE法、液相成長法といった各種方法によって、必要に応じてGaN、AlN等のバッファーレイア層を設けた基板上に半導体材料を積層して作成したものが挙げられる。この場合の基板としては、各種材料を用いることができるが、例えばサファイヤ、スピネル、SiC、Si、ZnO、GaN単結晶等が挙げられる。これらのうち、結晶性の良好なGaNを容易に形成でき、工業的利用価値が高いという観点からは、サファイヤを用いることが好ましい。

#### 【0189】

積層される半導体材料としては、GaAs、GaP、GaAlAs、GaAsP、AlGaInP、GaN、InN、AlN、InGaN、InGaAlN、SiC等が挙げられる。これらのうち、高輝度が得られるという観点からは、窒化物系化合物半導体( $In_xGa_yAl_zN$ )が好ましい。このような材料には付

活剤等を含んでいてもよい。

#### 【0190】

発光素子の構造としては、MIS接合、pn接合、PIN接合を有するホモ接合、ヘテロ接合やダブルヘテロ構造等が挙げられる。また、単一あるいは多重量子井戸構造とすることもできる。

#### 【0191】

発光素子はパッシベーション層を設けていてもよいし、設けなくてもよい。

#### 【0192】

発光素子には従来知られている方法によって電極を形成することができる。

#### 【0193】

発光素子上の電極は種々の方法でリード端子等と電気接続できる。電気接続部材としては、発光素子の電極とのオーミック性機械的接続性等が良いものが好ましく、例えば、金、銀、銅、白金、アルミニウムやそれらの合金等を用いたボンディングワイヤーが挙げられる。また、銀、カーボン等の導電性フィラーを樹脂で充填した導電性接着剤等を用いることもできる。これらのうち、作業性が良好であるという観点からは、アルミニウム線或いは金線を用いることが好ましい。

#### 【0194】

上記のようにして発光素子が得られるが、本発明の発光ダイオードにおいては発光素子の光度としては垂直方向の光度が1cd以上であれば任意のものを用いることができるが、垂直方向の光度が2cd以上の発光素子を用いた場合により本発明の効果が顕著であり、3cd以上の発光素子を用いた場合にさらに本発明の効果が顕著である。

#### 【0195】

発光素子の発光出力としては特に限定なく任意のものを用いることができるが、20mAにおいて1mW以上の発光素子を用いた場合に本発明の効果が顕著であり、20mAにおいて4mW以上の発光素子を用いた場合により本発明の効果が顕著であり、20mAにおいて5mW以上の発光素子を用いた場合にさらに本発明の効果が顕著である。

#### 【0196】

発光素子の発光波長は紫外域から赤外域まで種々のものを用いることができるが、主発光ピーク波長が550 nm以下のものを用いた場合に特に本発明の効果が顕著である。

#### 【0197】

用いる発光素子は一種類で単色発光させても良いし、複数用いて単色或いは多色発光させても良い。

#### 【0198】

本発明の発光ダイオードに用いられるリード端子としては、ボンディングワイヤー等の電気接続部材との密着性、電気伝導性等が良好なものが好ましく、リード端子の電気抵抗としては、 $300 \mu\Omega - \text{cm}$ 以下が好ましく、より好ましくは $3 \mu\Omega - \text{cm}$ 以下である。これらのリード端子材料としては、例えば、鉄、銅、鉄入り銅、錫入り銅や、これらに銀、ニッケル等をメッキしたもの等が挙げられる。これらのリード端子は良好な光の広がりを得るために適宜光沢度を調整してもよい。

#### 【0199】

本発明の発光ダイオードは上記したような組成物によって発光素子を被覆することによって製造することができるが、この場合被覆とは、上記発光素子を直接封止するものに限らず、間接的に被覆する場合も含む。具体的には、発光素子を本発明の組成物で直接従来用いられる種々の方法で封止してもよいし、従来用いられるエポキシ樹脂、シリコーン樹脂、アクリル樹脂、ユリア樹脂、イミド樹脂等の封止樹脂やガラスで発光素子を封止した後に、その上あるいは周囲を本発明の組成物で被覆してもよい。また、発光素子を本発明の組成物で封止した後、従来用いられるエポキシ樹脂、シリコーン樹脂、アクリル樹脂、ユリア樹脂、イミド樹脂等でモールディングしてもよい。以上のような方法によって屈折率や比重の差によりレンズ効果等の種々の効果をもたせることも可能である。

#### 【0200】

封止の方法としても各種方法を適用することができる。例えば、底部に発光素子を配置させたカップ、キャビティ、パッケージ凹部等に液状の組成物をディスペンサーその他の方法にて注入して加熱等により硬化させてもよいし、固体状ある

いは高粘度液状の組成物を加熱する等して流動させ同様にパッケージ凹部等に注入してさらに加熱する等して硬化させてもよい。この場合のパッケージは種々の材料を用いて作成することができ、例えば、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、シリコーン樹脂、A B S樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリフタルアミド樹脂等を挙げができる。また、モールド型枠中に組成物をあらかじめ注入し、そこに発光素子が固定されたリードフレーム等を浸漬した後硬化させる方法も適用することができるし、発光素子を挿入した型枠中にディスペンサーによる注入、トランスファー成形、射出成形等により組成物による封止層を成形、硬化させてもよい。さらに、単に液状または流動状態とした組成物を発光素子状に滴下あるいはコーティングして硬化させてもよい。あるいは、発光素子上に孔版印刷、スクリーン印刷、あるいはマスクを介して塗布すること等により硬化性樹脂を成形させて硬化させることもできる。その他、あらかじめ板状、あるいはレンズ形状等に部分硬化あるいは硬化させた組成物を発光素子上に固定する方法によってもよい。さらには、発光素子をリード端子やパッケージに固定するダイボンド剤として用いることもできるし、発光素子上のパッシベーション膜として用いることもできる。また、パッケージ基板として用いることもできる。

### 【0201】

被覆部分の形状も特に限定されず種々の形状をとることができる。例えば、レンズ形状、板状、薄膜状、特開平6-244458記載の形状等が挙げられる。これらの形状は組成物を成形硬化させることによって形成してもよいし、組成物を硬化した後に後加工により形成してもよい。

### 【0202】

本発明の発光ダイオードは、種々のタイプとすることができます、例えば、ランプタイプ、SMDタイプ、チップタイプ等いずれのタイプでもよい。SMDタイプ、チップタイプのパッケージ基板としては、種々のものが用いられ、例えば、エポキシ樹脂、B Tレジン、セラミック等が挙げられる。

### 【0203】

その他、本発明の発光ダイオードには従来公知の種々の方式が適用できる。例え

ば、発光素子背面に光を反射あるいは集光する層を設ける方式、封止樹脂の黄変に対応して補色着色部を底部に形成させる方式、主発光ピークより短波長の光を吸収する薄膜を発光素子上に設ける方式、発光素子を軟質あるいは液状の封止材で封止した後周囲を硬質材料でモールディングする方式、発光素子からの光を吸収してより長波長の蛍光を出す蛍光体を含む材料で発光素子を封止した後周囲をモールディングする方式、蛍光体を含む材料をあらかじめ成形してから発光素子とともにモールドする方式、特開平6-244458に記載のとおりモールディング材を特殊形状として発光効率を高める方式、輝度むらを低減するためにパッケージを2段状の凹部とする方式、発光ダイオードを貫通孔に挿入して固定する方式、発光素子表面に主発光波長より短い波長の光を吸収する薄膜を形成する方式、発光素子をはんだバンプ等を用いたフリップチップ接続等によってリード部材等と接続して基板方向から光を取出す方式、等を挙げることができる。

#### 【0204】

本発明の発光ダイオードは従来公知の各種の用途に用いることができる。具体的には、例えばバックライト、照明、センサー光源、車両用計器光源、信号灯、表示灯、表示装置、面状発光体の光源、ディスプレイ、装飾、各種ライト等を挙げることができる。

#### 【0205】

本発明の硬化性組成物は種々の光学材料に適用可能である。本発明で言う光学用材料とは、可視光、赤外線、紫外線、X線、レーザーなどの光をその材料中を通過させる用途に用いる材料一般を示す。

#### 【0206】

本発明で言う光学材料とは、可視光、赤外線、紫外線、X線、レーザー等の光をその材料中を通過させる用途に用いる材料一般を示す。

#### 【0207】

例えば、カラーフィルター保護膜、TFT平坦化膜、基板材料のような液晶表示装置に用いられる材料や、封止剤、ダイボンド剤等の発光ダイオード(LED)に用いられる材料が挙げられる。

#### 【0208】

さらに、液晶ディスプレイ分野における基板材料、導光板、プリズムシート、偏向板、位相差板、視野角補正フィルム、偏光子保護フィルム、カラーフィルター等やそれらに用いられる各種コーティング剤、保護膜、封止剤、接着剤等も挙げられる。

#### 【0209】

また、LED表示装置に使用されるLED素子のモールド剤、LEDの封止剤、前面ガラスの保護フィルム、前面ガラス代替材料やそれらに用いられる各種コーティング剤、保護膜、封止剤、接着剤等も挙げられる。

#### 【0210】

また、カラーPDP（プラズマディスプレイ）の反射防止フィルム、光学補正フィルム、ハウジング材、前面ガラスの保護フィルム、前面ガラス代替材料等やそれらに用いられる各種コーティング剤、保護膜、封止剤、接着剤等も挙げられる。また、プラズマアドレス液晶（P A L C）ディスプレイにおける基板材料、導光板、プリズムシート、偏向板、位相差板、視野角補正フィルム、偏光子保護フィルムやそれらに用いられる各種コーティング剤、保護膜、封止剤、接着剤等も挙げられる。また、有機EL（エレクトロルミネッセンス）ディスプレイにおける前面ガラスの保護フィルム、前面ガラス代替材料やそれらに用いられる各種コーティング剤、保護膜、封止剤、接着剤等も挙げられる。また、フィールドエミッショングディスプレイ（F E D）における各種フィルム基板、前面ガラスの保護フィルム、前面ガラス代替材料やそれらに用いられる各種コーティング剤、保護膜、封止剤、接着剤等も挙げられる。

#### 【0211】

その他、光記録分野では、VD（ビデオディスク）、CD／CD-R O M、CD-R／R W、D V D - R / D V D - R A M、M O / M D、P D（相変化ディスク）、光カード用のディスク基板材料、ピックアップレンズ、保護フィルムやそれらに用いられる各種コーティング剤、保護膜、封止剤、接着剤等も挙げられる。

#### 【0212】

光学機器分野では、スチールカメラのレンズ用材料、ファインダープリズム、ターゲットプリズム、ファインダーカバー、受光センサー部やそれらに用いられる各

種コーティング剤、保護膜、封止剤、接着剤等も挙げられる。また、ビデオカメラの撮影レンズ、ファインダーやそれらに用いられる各種コーティング剤、保護膜、封止剤、接着剤等も挙げられる。また、プロジェクションテレビの投射レンズ、保護フィルムやそれらに用いられる各種コーティング剤、保護膜、封止剤、接着剤等も挙げられる。光センシング機器のレンズ用材料、各種フィルムやそれらに用いられる各種コーティング剤、保護膜、封止剤、接着剤等も挙げられる。

#### 【0213】

光部品分野では、光通信システムでの光スイッチ周辺のファイバー材料、レンズ、導波路、素子やそれらに用いられる各種コーティング剤、保護膜、封止剤、接着剤等も挙げられる。光コネクタ周辺の光ファイバー材料、フェルールやそれらに用いられる各種コーティング剤、保護膜、封止剤、接着剤等も挙げられる。光受動部品、光回路部品ではレンズ、導波路やそれらに用いられる各種コーティング剤、保護膜、封止剤、接着剤等も挙げられる。光電子集積回路（O E I C）周辺の基板材料、ファイバー材料やそれらに用いられる各種コーティング剤、保護膜、封止剤、接着剤等も挙げられる。

#### 【0214】

光ファイバー分野では、装飾ディスプレイ用照明・ライトガイド等、工業用途のセンサー類、表示・標識類等、また通信インフラ用及び家庭内のデジタル機器接続用の光ファイバーやそれらに用いられる各種コーティング剤、保護膜、封止剤、接着剤等も挙げられる。

#### 【0215】

半導体集積回路周辺材料では、L S I、超L S I材料用のマイクロリソグラフィー用のレジスト材料も挙げられる。

#### 【0216】

自動車・輸送機分野では、自動車用ヘッドライト・テールランプ・室内ランプ等のランプ材料、ランプリフレクタ、ランプレンズ、外装板・インテリアパネル等の各種内外装品、ガラス代替品やそれらに用いられる各種コーティング剤、保護膜、封止剤、接着剤等も挙げられる。また、鉄道車輌用の外装部品、ガラス代替品やそれらに用いられる各種コーティング剤、保護膜、封止剤、接着剤等も挙げ

られる。また、航空機の外装部品、ガラス代替品やそれらに用いられる各種コーティング剤、保護膜、封止剤、接着剤等も挙げられる。

#### 【0217】

建築分野では、ガラス中間膜、ガラス代替品、太陽電池周辺材料やそれらに用いられる各種コーティング剤、保護膜、封止剤、接着剤等も挙げられる。

#### 【0218】

農業用では、ハウス被覆用フィルムも挙げられる。

#### 【0219】

次世代の光・電子機能有機材料としては、有機EL素子周辺材料、有機フォトリフレクティブ素子、光-光変換デバイスである光増幅素子、光演算素子、有機太陽電池周辺の基板材料、ファイバー材料、素子の封止剤やそれらに用いられる各種コーティング剤、保護膜、封止剤、接着剤等も挙げられる。

#### 【0220】

本発明の硬化性組成物を硬化させる方法としては、単に混合するだけで反応させることもできるし、加熱して反応させることもできる。反応が速く、一般に耐熱性の高い材料が得られやすいという観点から加熱して反応させる方法が好ましい。

#### 【0221】

反応温度としては種々設定できるが、例えば30～300℃の温度が適用でき、100～250℃がより好ましく、150～200℃がさらに好ましい。反応温度が低いと十分に反応させるための反応時間が長くなり、反応温度が高いと成形加工が困難となりやすい。

#### 【0222】

反応は一定の温度で行ってもよいが、必要に応じて多段階あるいは連続的に温度を変化させてもよい。一定の温度で行うより多段階的あるいは連続的に温度を上昇させながら反応させた方が歪のない均一な硬化物が得られやすいという点において好ましい。

#### 【0223】

反応時間も種々設定できるが、高温短時間で反応させるより比較的低温長時間で

反応させた方が歪のない均一な硬化物が得られやすいという点において好ましい。

#### 【0224】

反応時の圧力も必要に応じ種々設定でき、常圧、高圧、あるいは減圧状態で反応させることもできる。加水分解縮合により発生する揮発分を除きやすいという点においては、減圧状態で反応させることが好ましい。

#### 【0225】

硬化させて得られる光学用材料の形状も用途に応じて種々とりうるので特に限定されないが、例えばフィルム状、シート状、チューブ状、ロッド状、塗膜状、バルク状などの形状とすることができます。

#### 【0226】

成形する方法も従来の熱硬化性樹脂の成形方法をはじめとして種々の方法をとることができます。例えば、キャスト法、プレス法、注型法、トランスファー成形法、コーティング法、RIM法などの成形方法を適用することができる。成形型は研磨ガラス、硬質ステンレス研磨板、ポリカーボネート板、ポリエチレンテレフタレート板、ポリメチルメタクリレート板等を適用することができる。また、成形型との離型性を向上させるためポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリテトラフルオロエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリイミドフィルム等を適用することができる。

#### 【0227】

成形時に必要に応じ各種処理を施すこともできる。例えば、成形時に発生するボイドの抑制のために組成物あるいは一部反応させた組成物を遠心、減圧などにより脱泡する処理、プレス時に一旦圧力を開放する処理などを適用することもできる。

#### 【0228】

##### 【実施例】

以下に本発明の実施例及び比較例を示すが本発明はこれらにより限定されない。

(合成例1)

5 Lのセパラブルフラスコにトルエン1.8 kg、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン1.44 kgを加えて、内温が104℃になるように加熱した。そこに、トリアリルイソシアヌレート200 g、白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液（白金として3 wt %含有）1.44 mL、トルエン200 gの混合物を滴下した。120℃のオイルバス中で7時間加熱還流させた。1-エチニル-1-シクロヘキサノール1.7 gを加えた。未反応の1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンおよびトルエンを減圧留去した。<sup>1</sup>H-NMRによりこのものは1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンのSiH基の一部がトリアリルイソシアヌレートと反応したもの（部分反応物Aと称す、SiH価：8.2 mmol/g、アリル価：0.12 mmol/g）であることがわかった。

### 【0229】

#### （実施例1）

トリアリルイソシアヌレート12.04 g、白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液（白金として3 wt %含有）90 mg、ほう酸トリメチル150 mgを混合してA液とした。合成例1で得られた部分反応物A 17.96 g、1-エチニル-1-シクロヘキサノール90 mg、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシラン750 mgを混合しB液とした。上記A液とB液を混合し攪拌・脱泡を行なった後、2枚のガラス板に3 mm厚みのシリコーンゴムシートをスペーサーとしてはさみこんで作成したセルに流し、熱風乾燥機中で60℃/6時間、70℃/1時間、80℃/1時間、120℃/1時間、150℃/1時間加熱し、透明な硬質の成形体を得た。

### 【0230】

#### （実施例2）

トリアリルイソシアヌレート12.04 g、白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液（白金として3 wt %含有）90 mg、ほう酸トリノルマルブチル150 mgを混合してA液とした。合成例1で得られた部分反応物A 17.96 g、1-エチニル-1-シクロヘキサノール90 mg、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシラン750 mgを混合しB液とした。上記A液とB液を混合し攪拌・

脱泡を行なった後、2枚のガラス板に3mm厚みのシリコーンゴムシートをスペーサーとしてはさみこんで作成したセルに流し、熱風乾燥機中で60℃／6時間、70℃／1時間、80℃／1時間、120℃／1時間、150℃／1時間加熱し、透明な硬質の成形体を得た。

### 【0231】

#### (実施例3)

トリアリルイソシアヌレート12.04g、白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液（白金として3wt%含有）90mg、ほう酸トリイソプロピル150mgを混合してA液とした。合成例1で得られた部分反応物A17.96g、1-エチニル-1-シクロヘキサノール90mg、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン750mgを混合しB液とした。上記A液とB液を混合し攪拌・脱泡を行なった後、2枚のガラス板に3mm厚みのシリコーンゴムシートをスペーサーとしてはさみこんで作成したセルに流し、熱風乾燥機中で60℃／6時間、70℃／1時間、80℃／1時間、120℃／1時間、150℃／1時間加熱し、透明な硬質の成形体を得た。

### 【0232】

#### (実施例4)

トリアリルイソシアヌレート12.04g、白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液（白金として3wt%含有）90mg、ほう酸トリノルマルプロピル150mgを混合してA液とした。合成例1で得られた部分反応物A17.96g、1-エチニル-1-シクロヘキサノール90mg、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン750mgを混合しB液とした。上記A液とB液を混合し攪拌・脱泡を行なった後、2枚のガラス板に3mm厚みのシリコーンゴムシートをスペーサーとしてはさみこんで作成したセルに流し熱風乾燥機中で60℃／6時間、70℃／1時間、80℃／1時間、120℃／1時間、150℃／1時間加熱し、透明な硬質の成形体を得た。

### 【0233】

#### (比較例1)

トリアリルイソシアヌレート12.04g、白金ビニルシロキサン錯体のキシレ

ン溶液（白金として3wt%含有）90mg、ALCH-TR（川研ファインケミカル）150mgを混合してA液とした。合成例1で得られた部分反応物A 17.96g、1-エチニル-1-シクロヘキサノール90mg、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン750mgを混合しB液とした。上記A液とB液を混合し攪拌・脱泡を行なった後、2枚のガラス板に3mm厚みのシリコーンゴムシートをスペーサーとしてはさみこんで作成したセルに流し、熱風乾燥機中で60°C/6時間、70°C/1時間、80°C/1時間、120°C/1時間、150°C/1時間加熱し、透明な硬質の成形体を得た。

#### 【0234】

##### (測定例1)

実施例1、比較例1で得られた試料について引っ張り弾性率、引っ張り伸びを評価した。試験片は厚さ3mmの板状硬化物より6×55×3mmの短冊を切り出し、 $r = 1.0\text{ mm}$ 深さ1mmのUノッチを長辺方向の中央付近に両側より挟んだものとした。測定は23°C 50%RHの環境下に置かれたオートグラフを用いて、チャック間距離を15mmとし試験片のUノッチ部がチャック間の中央付近になるようにその両端をチャックで挟み1mm/分の速度で引張り試験を行なった。

以下得られた結果について示した。

#### 【0235】

##### 【表1】

	引っ張り特性	
	強度、MPa	伸び、%
実施例1	30	6
比較例1	21	3

#### 【0236】

表1から明らかな様に本発明の硬化物は高い引っ張り強度・伸びを有する。

#### 【0237】

##### (測定例2)

実施例1～4、比較例1で得られた試料について、初期及び180°C/24時間

、190°C/24時間、200°C/24時間加熱後の波長470nmにおける光線透過率を評価した。測定装置は日立製作所製分光光度計U-3300を用いた。以下、実施例及び比較例で得られた硬化物の光線透過率の値について示した。

### 【0238】

【表2】

	470nmにおける光線透過率、%			
	初期	180°C/24h	190°C/24h	200°C/24h
実施例1	90	82	79	72
実施例2	89	82	65	52
実施例3	90	82	66	52
実施例4	89	81	61	51
比較例1	88	34	18	11

### 【0239】

表2から明らかな様に本発明の硬化物は高温下での光線透過率の変化が小さい。

### 【0240】

#### (測定例3)

リード電極を持った幅2.5mm、長さ3mm、深さ2mmの樹脂製のパッケージに、実施例1～4及び比較例1の硬化性組成物を充填し、60°C/6時間、70°C/1時間、80°C/1時間、120°C/1時間、150°C/1時間加熱した。これらのパッケージについて熱衝撃試験を実施した。熱衝撃試験は、パッケージを5分間-40°Cに曝した後、100°Cに昇温し、5分間100°Cに曝し、次いで-40°Cに降温し5分間-40°Cに曝すというサイクルを100回繰り返して行った。100サイクル終了後、本実施例の硬化物により封止されたパッケージはパッケージ底面、及び側面との接着性が良好であり、比較例1で得られる硬化物と同等の性能を示した。

### 【0241】

#### (実施例5)

実施例1で作成したシート状硬化物を適当な形状に切断し、キャンタイプ用の金属キャップに設けた光透過用窓の部分に固定する。一方で、MOCVD（有機金属気相成長）法によりサファイア基板上に形成した、SiとZnがドープされた

InGaN活性層をn型とp型のAlGaNクラッド層で挟んだダブルヘテロ構造の発光素子を用意する。続いて、この発光素子をキャンタイプ用の金属のステムに載置した後、p電極、n電極をそれぞれのリードにAu線でワイヤーボンディングする。これを上記のキャンタイプ用の金属キャップで気密封止する。この様にしてキャンタイプの発光ダイオードを作成することができる。

#### 【0242】

##### (実施例6)

洗浄したサファイア基板上にMOCVD(有機金属気相成長)法により、アンドープの窒化物半導体であるn型GaN層、Siドープのn型電極が形成されn型コンタクト層となるGaN層、アンドープの窒化物半導体であるn型GaN層、次に発光層を構成するバリア層となるGaN層、井戸層を構成するInGaN層、バリア層となるGaN層(量子井戸構造)、発光層上にMgがドープされたp型クラッド層としてAlGaN層、Mgがドープされたp型コンタクト層であるGaN層を順次積層させる。エッチングによりサファイア基板上の窒化物半導体に同一面側で、pn各コンタクト層表面を露出させる。各コンタクト層上に、スパッタリング法を用いてAlを蒸着し、正負各電極をそれぞれ形成させる。出来上がった半導体ウエハーをスクライブラインを引いた後、外力により分割させ発光素子である発光素子を形成させる。

#### 【0243】

表面に銀でメッキされた鉄入り銅から構成されるマウントリードのカップ底面上に、ダイボンド樹脂としてエポキシ樹脂組成物を利用して上記発光素子をダイボンドする。これを170℃で75分加熱しエポキシ樹脂組成物を硬化させ発光素子を固定する。次に、発光素子の正負各電極と、マウントリード及びインナーリードとをAu線によりワイヤーボンディングさせ電気的導通を取る。

#### 【0244】

実施例1と同様にして調整した硬化性組成物を砲弾型の型枠であるキャスティングケース内に注入させる。上記の発光素子がカップ内に配置されたマウントリード及びインナーリードの一部をキャスティングケース内に挿入し100℃1時間の初期硬化を行う。キャスティングケースから発光ダイオードを抜き出し、窒素

雰囲気下において120℃1時間で硬化を行う。これにより砲弾型等のランプタイプの発光ダイオードを作成することができる。

#### 【0245】

##### (実施例7)

実施例1に記載の方法で硬化性組成物および発光素子を作成する。

#### 【0246】

エッチングにより一対の銅箔パターンをガラスエポキシ樹脂上に形成させることによって、リード電極を持った基板を形成する。発光素子をエポキシ樹脂を用いてガラスエポキシ樹脂上にダイボンドする。発光素子の各電極と、各リード電極とをそれぞれAu線でワイヤーボンディングし電気的導通を取る。基板上にマスク兼側壁としてとして貫通孔があいたガラスエポキシ樹脂をエポキシ樹脂により固定配置させる。この状態で真空装置内に配置させると共に発光素子が配置されたガラスエポキシ樹脂基板上に硬化性組成物をディスペンスし、貫通孔を利用したキャビティ内に硬化性組成物を充填する。この状態で、100℃1時間、さらに150℃1時間硬化させる。各発光ダイオードチップごとに分割させることでチップタイプ発光ダイオードを作成することができる。

#### 【0247】

##### (実施例8)

実施例1に記載の方法で硬化性組成物および発光素子を作成する。

#### 【0248】

インサート成形によりPPS樹脂を用いてチップタイプ発光ダイオードのパッケージを形成させる。パッケージ内は、発光素子が配される開口部を備え、銀メッキした銅板を外部電極として配置させる。パッケージ内部で発光素子をエポキシ樹脂を用いてダイボンドして固定する。導電性ワイヤーであるAu線を発光素子の各電極とパッケージに設けられた各外部電極とにそれぞれワイヤーボンディングし電気的に接続させる。パッケージ開口部内にモールド部材として硬化性組成物を充填する。この状態で、100℃1時間、さらに150℃1時間硬化させる。この様にして、チップタイプ発光ダイオードを作成することができる。

#### 【0249】

## (実施例9)

トリアリルイソシアヌレート 12.04 g、白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液（白金として3wt%含有）90mg、ほう酸トリノルマルプロピル150mgを混合してA液とした。合成例1で得られた部分反応物A 17.96 g、1-エチニル-1-シクロヘキサノール90mg、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン750mgを混合しB液とした。上記A液とB液を混合し攪拌・脱泡を行なった後、2枚のガラス板に3mm厚みのシリコーンゴムシートをスペーサーとしてはさみこんで作成したセルに流し、熱風乾燥機中で60℃/6時間、70℃/1時間、80℃/1時間、120℃/1時間、150℃/1時間、170℃/30分間加熱し、透明な硬質の成形体を得た。

## 【0250】

## (実施例10)

トリアリルイソシアヌレート 12.04 g、白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液（白金として3wt%含有）90mg、ほう酸トリイソプロピル150mgを混合してA液とした。合成例1で得られた部分反応物A 17.96 g、1-エチニル-1-シクロヘキサノール90mg、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン750mgを混合しB液とした。上記A液とB液を混合し攪拌・脱泡を行なった後、2枚のガラス板に3mm厚みのシリコーンゴムシートをスペーサーとしてはさみこんで作成したセルに流し、熱風乾燥機中で60℃/6時間、70℃/1時間、80℃/1時間、120℃/1時間、150℃/1時間、170℃/30分間加熱し、透明な硬質の成形体を得た。

## 【0251】

## (実施例11)

トリアリルイソシアヌレート 12.04 g、白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液（白金として3wt%含有）90mg、ほう酸トリノルマルプロピル150mgを混合してA液とした。合成例1で得られた部分反応物A 17.96 g、1-エチニル-1-シクロヘキサノール90mg、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン750mgを混合しB液とした。上記A液とB液を混合し攪拌・脱泡を行なった後、2枚のガラス板に3mm厚みのシリコーンゴムシートをス

ペーサーとしてはさみこんで作成したセルに流し熱風乾燥機中で60℃/6時間、70℃/1時間、80℃/1時間、120℃/1時間、150℃/1時間、170℃/30分間加熱し、透明な硬質の成形体を得た。

### 【0252】

#### (比較例2)

トリアリルイソシアヌレート12.06g、白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液（白金として3wt%含有）95mgを混合してA液とした。合成例1で得られた部分反応物A17.96g、1-エチニル-1-シクロヘキサノール90mg、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン750mgを混合しB液とした。上記A液とB液を混合し攪拌・脱泡を行なった後、2枚のガラス板に3mm厚みのシリコーンゴムシートをスペーサーとしてはさみこんで作成したセルに流し、熱風乾燥機中で60℃/6時間、70℃/1時間、80℃/1時間、120℃/1時間、150℃/1時間、170℃/30分間加熱し、透明な硬質の成形体を得た。

### 【0253】

#### (比較例3)

トリアリルイソシアヌレート30.00g、白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液（白金として3wt%含有）224mg、ほう酸トリメチル386mgを混合してA液とした。合成例1で得られた部分反応物A44.70g、1-エチニル-1-シクロヘキサノール224mgを混合しB液とした。上記A液とB液を混合し攪拌・脱泡を行なった後、2枚のガラス板に3mm厚みのシリコーンゴムシートをスペーサーとしてはさみこんで作成したセルに流し、熱風乾燥機中で60℃/6時間、70℃/1時間、80℃/1時間、120℃/1時間、150℃/1時間、170℃/10分間加熱し、透明な硬質の成形体を得た。

### 【0254】

#### (測定例4)

実施例1で得られた硬化物及び比較例1で得られた硬化物を170℃/10分間加熱した硬化物について、初期及び180℃/24時間、190℃/24時間、200℃/24時間加熱後の波長470nmにおける光線透過率を評価した。測

定装置は日立製作所製分光光度計U-3300を用いた。以下、実施例及び比較例で得られた硬化物の光線透過率の値について示した。

### 【0255】

【表3】

	470nmにおける光線透過率、%			
	初期	180°C/24h	190°C/24h	200°C/24h
実施例1	90	81	68	57
比較例1	88	34	18	11

### 【0256】

表3から明らかな様に本発明の硬化物は高温下での光線透過率の変化が小さい。

### 【0257】

(測定例5)

パッケージの成形樹脂として熱硬化性部材中に高融点結晶が含有されてなる半結晶性ポリマー樹脂を主剤とする樹脂を用いて銀メッキ製のリードフレームをインサート成形した表面実装用樹脂パッケージに、実施例1～4、実施例9～11及び比較例1の硬化性組成物を充填し、60°C/6時間、70°C/1時間、80°C/1時間、120°C/1時間、150°C/1時間、170°C/30分間加熱した。これらのパッケージについて熱衝撃試験を実施した。熱衝撃試験は、パッケージを5分間-40°Cに曝した後、100°Cに昇温し、5分間100°Cに曝し、次いで-40°Cに降温し5分間-40°Cに曝すというサイクルを1000回繰り返して行った。1000サイクル終了後、本実施例の硬化物により封止されたパッケージはパッケージ底面、及び側面との接着性が良好であり、比較例1で得られる硬化物と同等の性能を示した。

### 【0258】

(測定例6)

パッケージの成形樹脂として熱硬化性部材中に高融点結晶が含有されてなる半結晶性ポリマー樹脂を主剤とする樹脂を用いて銀メッキ製のリードフレームをインサート成形した表面実装用樹脂パッケージに、比較例2の硬化性組成物を充填し、60°C/6時間、70°C/1時間、80°C/1時間、120°C/1時間、15

0°C/1時間、170°C/30分間加熱した。比較例2の硬化性組成物により充填されたパッケージは硬化終了後、樹脂とパッケージが全数の6割において側面剥離が観測された。さらに、これらのパッケージについて熱衝撃試験を実施した。熱衝撃試験は、パッケージを5分間-40°Cに曝した後、100°Cに昇温し、5分間100°Cに曝し、次いで-40°Cに降温し5分間-40°Cに曝すというサイクルを1000回繰り返して行った。1000サイクル終了後、比較例2で得られる硬化物により封止されたパッケージはパッケージの底面、及び側面から硬化物が全て剥離していた。

### 【0259】

#### (測定例7)

パッケージの成形樹脂として熱硬化性部材中に高融点結晶が含有されてなる半結晶性ポリマー樹脂を主剤とする樹脂を用いて銀メッキ製のリードフレームをインサート成形した表面実装用樹脂パッケージに、比較例3の硬化性組成物を充填し、60°C/6時間、70°C/1時間、80°C/1時間、120°C/1時間、150°C/1時間、170°C/10分間加熱した。比較例3の硬化性組成物により充填されたパッケージは硬化終了後、樹脂とパッケージが全数の7割において側面剥離が観測された。

本発明の硬化性組成物は、測定例1および4より高い温度と伸びを有しつつ高温条件下で着色が少ない硬化物を提供できることがわかる。また測定例5の結果もあわせるとLEDパッケージにおいて良好な接着性も有することが分かる。一方、測定例6および測定例7から、本発明の効果を発現するためには、(D)シランカップリング剤及び/又はエポキシ含有化合物あるいは(E)ほう酸エステルのどちらか1種類だけを使用するだけでは不充分であること、測定例5との比較により(D)成分と(E)成分を組合せて使用することが本発明の効果発現には重要であることがわかった。

### 【0260】

#### (実施例12)

本実施例では、一対の外部電極が上面に形成されたガラスエポキシ樹脂基板と該ガラスエポキシ樹脂基板上に設けられるモールド部材との接触面を100%とし

、外部電極とモールド部材との接触面を75%と特定されてなる発光ダイオードを形成する。

#### 【0261】

本実施例の発光ダイオードは、モールド部材の接触面全体において外部電極との接触面の割合を50%以上90%以下と特定すると共に、前記モールド部材に、吸湿率の低い本願発明の硬化性組成物を用いることにより、樹脂基板とモールド部材底面との界面の密着性が強化され、厳しい使用環境下においても高い信頼性を維持することが可能な発光ダイオードが得られる。

#### 【0262】

近年、表面実装型発光ダイオードの使用が広まり、電気機器の小型化、高密度化が実現されている。このような表面実装型発光ダイオードは、クリームはんだが印刷された回路基板上に搭載され、これらを一括して赤外線加熱炉であるリフロー装置を通過することにより前記クリームはんだを溶融し実装固着させる。また現在、環境問題から、使用するはんだは鉛が含有されていないことが好ましいとされており、このような鉛を有しないはんだの融点は非常に高く、発光ダイオードに要求される耐熱温度はさらに高まっている。

#### 【0263】

特に、発光ダイオードの場合、外部電極の表面には、載置される発光素子からの光を良好に外部へ取り出すため、光反射率の高い貴金属膜が形成されている。このような貴金属は、表面に酸化膜が形成されないため、樹脂成分との密着力が低いと考えられる。外部電極が上面に形成された樹脂基板と該樹脂基板上に設けられたモールド部材との接触面を100%とした場合において、前記外部電極と前記モールド部材との接触面が50%以上である場合、パッケージ開口部底面とモールド部材底面との密着性は乏しく、発光ダイオードに致命的機能を与える程の剥離が生じる傾向にある。

#### 【0264】

そこで、外部電極との接触性能を向上させることを目的とし、分子内に多数の水酸基を有する化学構造もしくは硬化後に水酸基を生成する化学構造を備えたエポキシ樹脂を用いることが考えられるが、エポキシ樹脂からなるモールド部材を具

備する発光ダイオードを、温度環境の厳しい条件下においてリフローはんだ実装すると、モールド部材と外部電極との界面剥離が多発する傾向にある。

#### 【0265】

モールド部材の吸湿性が高い場合、外気と接しているモールド部材表面から吸湿された水分が内部の外部電極と接しているモールド部材底面まで拡散され、モールド部材と外部電極との界面に水分が介在すると考えられる。このため、外部電極とモールド部材との界面における密着性が良好な発光ダイオードであっても、前記界面に水分が介在する場合、高温にさらされることにより前記界面に存在する水分が水蒸気爆発を起こし、前記界面に剥離が生じると考えられる。これを抑制するためには、保管条件が厳しくならざるをえない。

#### 【0266】

一方、モールド部材とパッケージとの剥離度合いは、上述の如くモールド部材と外部電極との接触面に依存するといえる。そこで、前記開口部底面において露出される外部電極の面積を可能な限り削減することで、モールド部材とパッケージとの密着性を高めることが考えられている。

#### 【0267】

しかしながら、外部電極の面積を極端に減少すると、放熱性が低下するため、出力の高い発光素子を信頼性高く載置することが困難となる。また、モールド部材との接触面において、外部電極よりも光反射率の小さい樹脂部の占有面積が大きくなると、モールド部材内部に配される発光素子の光取り出し効率が低下してしまう。また、外部電極の面積が小さくなると複数の発光素子を載置し導通を取ることは難しく、発光装置の多機能化が不可能となる。

#### 【0268】

本願発明では、耐熱性、接着性良好、および低い吸湿性を同時に満たす硬化性組成物の硬化物であるモールド部材を用いることにより、多機能化を損なわずに高い信頼性を維持することが可能な発光ダイオードを提供することを可能とする。

#### 【0269】

(実施例13)

本実施例で用いられるパッケージが、底面と側壁とからなる開口部を備え、前記

底面の面積を100%とした場合において、底面にて露出される外部電極の占有面積が75%である以外は、実施例12と同様にして発光ダイオードを形成すると、同様の効果が得られる。

### 【0270】

本実施例の発光ダイオードは、モールド部材の接触面全体において外部電極との接触面の割合を50%以上90%以下と特定すると共に、前記モールド部材に、吸湿率の低い本願発明の硬化性組成物を用いることにより、樹脂パッケージとモールド部材底面との界面の密着性が保持され、厳しい使用環境下においても高い信頼性を維持することが可能な発光ダイオード得られる。

### 【0271】

#### (実施例14)

パッケージ開口部の底面において、正の外部電極と負の外部電極との各端部が所定の間隔を隔てて露出しており、さらに、各外部電極においてパッケージの成形樹脂が露出されてなる少なくとも一対の樹脂露出部が設けられている以外は、実施例13と同様にして発光ダイオードを形成する。このようなパッケージは、上記樹脂露出部を設けない場合と比較して、前記開口部を封止するモールド部材とパッケージとの接合強度を強くすることができる。また、その一対の露出部は、各外部電極の対向する一端面に垂直な中心線の軸に対して左右対称に設けられていることが好ましく、これにより発光装置の指向特性を左右対称とすることができる。また、この樹脂露出部は、外部電極に切り込み等を形成してその切り込み等の内部に成形樹脂が充填されてなるものであり、これにより、外部電極と成形樹脂とを強固に固定でき、これらの剥離をも防止することができる。

### 【0272】

#### (実施例15)

本実施例では、熱硬化性部材中に高融点結晶が含有されてなる半結晶性ポリマー樹脂基板上にエッチングにより一対の銅箔パターンを形成させることによって、リード電極を持った基板を形成する以外は、実施例12と同様にして発光ダイオードを形成すると、さらに信頼性の高い発光ダイオードが得られる。

### 【0273】

なお、本明細書において、半結晶性ポリマー樹脂とは、結晶化度が10wt%～60wt%であるポリマー樹脂のことをいう。本実施例で用いる半結晶性ポリマー樹脂は、融点280℃、ガラス転移温度100℃の結晶化度が25wt%である芳香族ポリフタルアミドである。このように、ガラス転移温度の低い樹脂からなるパッケージは、等方性材料であると共に吸湿率が低いため、熱応力によるモールド部材との剥離を抑制することができる。また、半結晶性ポリマー樹脂中に、目的に応じて種々の添加剤を含有させることができる。例えば、反射性向上材料となる酸化チタン、機械的強度の向上剤となるガラス纖維、離形剤となるパラフィンワックス、難燃剤となる臭化剤を、好適に含有させることができる。

#### 【0274】

また、本実施例に限らず、少なくともモールド部材が設けられる表面を、従来から用いられている種々の洗浄方法にて洗浄した後にモールド部材を設けると、より各部材間の密着性を向上させることができる。

#### 【0275】

また、半結晶性ポリマー樹脂に対する液体の接触角は、液晶ポリマーに対するそれよりも小さく（接触角69.3）、半結晶性ポリマー樹脂の表面エネルギーは大きい。これにより、半結晶性ポリマー樹脂からなる固体表面は、液晶ポリマーからなる固体表面よりも本願発明の硬化性組成物と濡れ性が良好であるといえる。このため、半結晶性ポリマーからなるパッケージと本願発明の硬化性組成物からなるモールド部材との密着性は良好となる。例えばモールド樹脂を充填し硬化工程における冷却時にパッケージとモールド樹脂との界面に剥離が発生する場合があるが、半結晶性ポリマーである芳香族ポリアミドでは結晶性ポリマーと比較して界面剥離は極めて少ない。

#### 【0276】

なお、モールド部材が接して設けられる樹脂基板もしくはパッケージとなる材料とモールド部材との接触角を測定するためには、共和界面化学（株）接触角計CA-X150型（液体試料は純水である）を用いることができる。

#### 【0277】

（実施例16）

本実施例では、パッケージの成形樹脂として熱硬化性部材中に高融点結晶が含有されてなる半結晶性ポリマー樹脂を主剤とする組成物を用いる以外は、実施例13と同様にして発光ダイオードを形成する。

#### 【0278】

本実施例で得られた発光ダイオードを、常温25℃下において順方向電流を40mA投下し、出力と経過時間との関係を測定すると、1000時間経過後においても出力の低下は生じない。さらに、85℃85%の高温高湿下において順方向電流を10mA投下し、出力と経過時間との関係を測定すると、700時間経過時点まで出力は維持され、1000時間経過時点においても相対出力は90%以上である。また、本実施例の発光ダイオードを実装基板にPbフリーの導電部材にて実装し、260℃下に約10秒間のリフロー工程を施すと、2サイクル、さらには3サイクルのリフロー工程を施しても出力の低下は生じない。このように、本実施例の発光ダイオードは、厳しい保管条件や実装条件、および使用条件においても高い信頼性を維持することができる。

#### 【0279】

また、上記リフロー工程を1サイクル施した発光ダイオードのモールド部材表面を洗浄液にて洗浄した後、赤色染色浸透探傷剤インク（NEW MICRO-CHECK（株）コーヴィ）をスプレーし約3時間放置すると、モールド部材とパッケージ開口部内に露出された外部電極との全接触面100%のうち、赤色に染色されている面積は50%未満である。これにより、本実施例の発光ダイオードは、上記リフロー工程後においても致命的機能を受ける程の剥離は生じておらず、高い信頼性を有しているといえる。

#### 【0280】

##### （実施例17）

パッケージの開口部内の外部電極上に、発光素子の半導体層を該半導体積層方向に挟んで設けられる一対の電極を具備する発光素子を導電部材を介して載置する以外は、実施例13と同様にして発光ダイオードを形成すると、実施例13と同様の効果が得られる。

外部電極と該外部電極上に載置された上記発光素子との界面の剥離は、該素子を

覆うモールド部材の熱膨張に起因する。本実施例の如く、外部電極と該外部電極上に載置される発光素子との界面にて導通が取られている場合、前記界面の剥離は不灯につながる。しかしながら本実施例では、本発明の硬化性組成物とパッケージとを組み合わせることにより、モールド部材の熱膨張を抑制し、内部に配された発光素子と外部電極との剥離を防止することができる。

### 【0281】

#### (実施例18)

前記パッケージの開口部内に露出された外部電極上に、前記発光素子と共に保護素子としてツエナーダイオードを載置した後、モールド部材を形成する以外は、実施例13と同様にして発光ダイオードを形成する。本実施例で用いられるパッケージは、開口部底面において露出される外部電極の面積は75%であり、外部電極上に複数個の素子を載置することが十分可能であると共に、本発明の硬化性組成物にて前記開口部内にモールド部材を形成することにより、前記外部電極と各素子との界面の密着性を維持することができる。これにより、発光素子と共に保護素子を載置することにより、さらに発光装置の信頼性を高めることができる。このようにして得られた発光ダイオードに、上記前処理および吸湿実験を行うと、実施例12と同様の効果が得られる。このように、本発明の発光ダイオードは、本実施例のように複数個の素子を載置しても各構成部材間に剥離が生じることなく高い信頼性を得ることができる。

### 【0282】

#### (実施例19)

パッケージの開口部内に露出された外部電極上に、発光素子として前記発光素子の構成を有する青色発光LED、緑色発光LED、およびGaAs系半導体層を挟んで一対の電極が設けられてなる赤色発光LEDを載置する以外は、実施例12と同様にして発光ダイオードを形成すると、実施例12と同様の効果が得られる。このように、複数個の発光素子を有する発光ダイオードにおいて、特にそれぞれの発光色が補色関係にある場合、少なくとも1つの発光素子の導通が切れてしまうと、発光ダイオードの発光面にて観測される発光色が大きく変化してしまう。しかしながら本実施例では、吸湿性が少なくかつ接着性に優れた硬化性組成

物からなるモールド部材と、モールド部材との密着性を高めることができ可能なパッケージとを組み合わせることにより、前記G a A s系発光素子の底面側に設けられた電極と前記外部電極との導通接合界面の剥離を防止することができ、光学特性および信頼性に優れた発光ダイオードが得られる。

### 【0283】

#### (比較例4)

エポキシ樹脂からなるモールド部材を形成する以外は、実施例16と同様にして発光ダイオードを形成し、実施例16と同様に、常温25℃下において順方向電流を40mA投下し、出力と経過時間との関係を測定すると、経過時間と共に出力は低下し、1000時間経過時における相対出力は45%となる。さらに、85℃85%の高温高湿下において順方向電流を10mA投下し、出力と経過時間との関係を測定すると、600時間経過時における相対出力は60%、1000時間経過時においては38%にまで低下する。また、本比較例4の発光ダイオードを実装基板にPbフリーの導電部材にて実装し、260℃下に約10秒間のリフロー工程を施すと、1サイクルのリフロー工程において相対出力は88%にまで減少する。また、2サイクル時点では82%にまで減少する。つまり、実装基板において正面側に本比較例1の発光ダイオードを載置して第1リフローを施した後、背面側に他の発光装置もしくはヒートシンク等を装着し、第2リフローを施す、両面リフローを実施すると、前記比較例4の発光ダイオードの出力は大きく低下するといえる。このような出力の低下は、モールド部材とパッケージ開口部底面との剥離に起因するものであり、剥離部に発光素子からの光が閉じ込められ、光取り出し効果が低下すると共にモールド部材が局所的に劣化が促進されるためだと考えられる。

### 【0284】

また、実施例16と同様にして上記リフロー工程を1サイクル施した発光ダイオードのモールド部材表面を洗浄液にて洗浄した後、赤色染色浸透探傷剤インク(NEW MICRO-CHECK (株)コーザイ)をスプレーし約3時間放置すると、モールド部材とパッケージ開口部内に露出された外部電極との全接触面100%すべてが赤色に染色される。これにより、比較例の発光ダイオードは、

モールド部材とパッケージ開口部底面とが完全に剥離しており、リフロー工程の熱処理により致命的機能を与えるに十分の損傷を受けているといえる。

### 【0285】

#### (比較例 5)

液晶ポリマーからなるモールド部材を形成する以外は、実施例16と同様にして発光ダイオードを形成すると、モールド部材とパッケージ開口部の側壁部分とは良好に密着しているが、モールド部材とパッケージの開口部の底面部分とは密着性が弱い。これは、液晶ポリマーが異方性材料であることに起因していると考えられる。外部電極をインサート成形してなる樹脂パッケージは、外部電極を成型用金型に挿入し、成形樹脂注入ゲートより成形樹脂を流し込み外部電極と成形樹脂とを一体成形して得られる。この成形樹脂として異方性材料を用いると、成形樹脂の流動方向に結晶化が進むため、形成されたパッケージの結晶は、パッケージのX軸方向とY軸方向、つまり開口部の側壁と底面とでは異方性となる。本実施例におけるパッケージは、回路基板と対向する底面側に成形樹脂注入ゲートを有しているため、等方性材料であるモールド部材とパッケージの開口部の底面部分とは密着性が弱い。

### 【0286】

#### 【発明の効果】

本発明の発光ダイオードに用いる硬化性組成物は、高韌性でありかつ高温条件での着色性が低い硬化物を与え、および/または、接着性が良好でありかつ高温条件での着色性が低い硬化物を与えることができるので、発光ダイオード用封止剤として用いることが出来る。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高韌性でありかつ高温条件での着色性が低い硬化物を与え、および／または、接着性が良好でありかつ高温条件での着色性が低い硬化物を与えることができる硬化性組成物を提供すること。

【解決手段】 (A) SiH基と反応性を有する炭素－炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有する有機系骨格からなる化合物、(B) 1分子中に少なくとも2個のSiH基を含有するケイ素化合物、(C) ヒドロシリル化触媒、(D) シランカップリング剤および／またはエポキシ基含有化合物、(E) ほう酸エステルを必須成分とする硬化性組成物とすること。

【選択図】 なし

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-225189
受付番号	50201142962
書類名	特許願
担当官	第五担当上席
作成日	0094 平成14年 8月 6日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

【提出日】 平成14年 8月 1日

次頁無

出証特2003-3057192

【書類名】 出願人名義変更届

【あて先】 特許庁長官殿

【事件の表示】

【出願番号】 特願2002-225189

【承継人】

【持分】 001/002

【識別番号】 000226057

【氏名又は名称】 日亜化学工業株式会社

【承継人代理人】

【識別番号】 100086586

【弁理士】

【氏名又は名称】 安富 康男

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033891

【納付金額】 4,200円

【プルーフの要否】 要

## 認定・付加情報

特許出願の番号 特願2002-225189  
受付番号 50300457918  
書類名 出願人名義変更届  
担当官 田丸 三喜男 9079  
作成日 平成15年 5月 1日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

【提出日】 平成15年 3月20日

## 【承継人】

【識別番号】 000226057

【住所又は居所】 徳島県阿南市上中町岡491番地100

【氏名又は名称】 日亜化学工業株式会社

## 【承継人代理人】

申請人

【識別番号】 100086586

【住所又は居所】 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目4番20号 中  
央ビル 安富国際特許事務所

【氏名又は名称】 安富 康男

次頁無

特願2002-225189

出願人履歴情報

識別番号 [00000941]

1. 変更年月日 1990年 8月 27日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号  
氏 名 鐘淵化学工業株式会社
2. 変更年月日 2003年 4月 7日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 住所変更  
大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号  
氏 名 鐘淵化学工業株式会社
3. 変更年月日 2003年 4月 7日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号  
氏 名 鐘淵化学工業株式会社

特願 2002-225189

出願人履歴情報

識別番号 [000226057]

1. 変更年月日 1990年 8月18日

[変更理由] 新規登録

住所 徳島県阿南市上中町岡491番地100  
氏名 日亜化学工業株式会社